



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

VINÍCIO FRANCISCO IBIAPINA

**PROCESSAMENTO DE COMPONENTES ELETROATIVOS
DE PILHAS ZINCO-MnO₂ EM MEIO ÁCIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso – IQW01

Rio de Janeiro

2018

VINÍCIO FRANCISCO IBIAPINA

PROCESSAMENTO DE COMPONENTES ELETROATIVOS DE PILHAS ZINCO-MnO₂
EM MEIO ÁCIDO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Bacharel em
Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Carlos Afonso

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

2018

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin (1889-1977)

“Gostaria que você soubesse que existe dentro de si uma força capaz de mudar sua vida, basta que lute e aguarde um novo amanhecer.”

Margaret Thatcher (1925-2013)

*“(…) Erga essa cabeça mete o pé e vai na fé
Manda essa tristeza embora
Basta acreditar que um novo dia vai raiar
Sua hora vai chegar(…)”*

Xande De Pilares, Gilson Bernini e Carlinhos Madureira

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todas as oportunidades que me foram ofertadas, por todas as alegrias vividas nesses cinco anos e também as dificuldades que foram de suma importância para o amadurecimento como pessoa e profissional.

A realização deste trabalho foi possível graças às colaborações diretas e indiretas de algumas pessoas. Declaro aqui minha gratidão a todas elas:

Ao Prof. Júlio Carlos Afonso, pela orientação, disponibilidade, compreensão, pelos ensinamentos, incentivos, momentos descontraídos, e auxílio nos momentos em que parecia que o obstáculo era intransponível.

Ao Prof. Sérgio de Paula Machado, que ministrou as aulas de Química Geral I, por quem tenho grande admiração e amizade, agradeço por todas as conversas, pelas palavras de motivação e conversas descontraídas.

À Prof^a. Marta Eloisa Medeiros que ministrou as aulas de Química Inorgânica I. Obrigado pelos ensinamentos, pela amizade, por aceitar participar desta banca e também aceitar ser minha orientadora no doutorado.

Aos demais professores avaliadores deste trabalho, com os quais fiz disciplinas que contribuíram para minha formação técnica.

Às Prof^{as}. Maria Lúcia Couto Corrêa Pinto, Rosangela Sabbatini Capella Lopes e Nilce Carbonel Campos da Rocha pela orientação, conselhos e trocas de experiências no ano em que fui monitor de Química Analítica Qualitativa Experimental.

Ao Prof. Roberto Marchiori pela orientação, ensinamentos e experiências adquiridas no período em que fui monitor de Química Inorgânica Experimental I e II.

A todos os professores que contribuíram para minha formação, desde os primeiros anos na escola no processo de alfabetização até os dias atuais na formação como profissional e cidadão.

Ao pessoal do Instituto de Engenharia Nuclear e do Centro de Tecnologia Mineral pelas análises realizadas que foram de grande ajuda para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e amigas:

José Maurício, pela parceria nas disciplinas de laboratórios, nas viagens no 936, na estrada da vida e pela grande amizade.

Fernanda Mesquita, pelas conversas e risadas em momentos importantes. Agradeço muito.

Patrícia Viana, pela parceria nos trabalhos, seminários, relatórios, e pela competência, e responsabilidade. Muito obrigado.

Patrick Lorrán, que foi se aventurar no mundo da Física na UERJ, mas que sempre foi um grande amigo e parceiro de ensino médio.

Juliana Martins, pelas conversas, palavras de motivação e otimismo, pela companhia, torcida, ajuda em muitos momentos da vida acadêmica e cuidados de enfermagem. Você é uma pessoa muito valiosa para mim, todos os grandes momentos sempre estarão comigo.

Finalmente, à minha mãe que entrou nessa jornada comigo, me apoia, me aconselha e me põe no prumo. Obrigado pelo carinho, cuidado, ensinamentos, conselhos, investimento, confiança e pela torcida em todas as etapas importantes. Devo muito a você, pois sem você eu dificilmente estaria onde eu estou hoje.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: PROCESSAMENTO DE COMPONENTES ELETROATIVOS DE PILHAS Zn-MnO₂ EM MEIO ÁCIDO

ALUNO: Vinício Francisco Ibiapina

ORIENTADOR(ES): Júlio Carlos Afonso. DQA – Instituto de Química – UFRJ

COLABORADOR(ES):

Este trabalho descreve uma rota para recuperar manganês e zinco a partir de pilhas zinco-MnO₂ gastas através de lixiviação ácida. Os ácidos clorídrico, sulfúrico, fluorídrico e fórmico foram utilizados como lixiviantes. Adicionou-se peróxido de hidrogênio como redutor, com exceção de ácido fórmico, uma vez que ele próprio é um redutor. As experiências foram realizadas a 25-40°C por 1-3 h. Sob as melhores condições experimentais, mais de 95% m/m de zinco e manganês foram lixiviados seja qual for o lixiviante. A lixiviação de contaminantes foi fortemente dependente do ácido devido à insolubilidade de sais ou a reações de complexação. Foi estudada a extração de Zn(II) com os extratantes orgânicos D2EHPA, Cyanex 923 ou TBP diluído em n-heptano. D2EHPA foi o melhor agente de extração em pH ≥ 1 , particularmente a partir dos lixiviados de ácidos fracos. Cyanex 923 e TBP tiveram seu melhor desempenho sob alta acidez ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \text{ mol L}^{-1}$), o que torna os lixiviados de ácidos fortes os únicos viáveis. Mn(II) foi muito mais coextraído de lixiviados de ácidos fortes, mas foi facilmente reextraído com solução diluída do ácido lixiviante ($\sim 2 \text{ mol L}^{-1}$). A remoção de Zn(II) exigiu uma solução de ácido forte (5 mol L^{-1}). O manganês foi isolado como MnO₂ transportando os contaminantes lixiviados (Fe, Al, Pb etc.) nos experimentos com D2EHPA. No caso dos extratante neutros, ele foi isolado na forma de MnC₂O₄·2H₂O, com elevada pureza. Sais de sódio de alta pureza dos ânions dos ácidos lixiviantes foram isolados após evaporação lenta da solução final.

RESUMO

Este trabalho descreve uma rota para recuperar manganês e zinco a partir de pilhas zinco-MnO₂ gastas através de lixiviação ácida. Os ácidos clorídrico, sulfúrico, fluorídrico e fórmico foram utilizados como lixiviantes. Adicionou-se peróxido de hidrogênio como redutor, com exceção de ácido fórmico, uma vez que ele próprio é um redutor. As experiências foram realizadas a 25-40°C por 1-3 h. Sob as melhores condições experimentais, mais de 95% m/m de zinco e manganês foram lixiviados seja qual for o lixivante. A lixiviação de contaminantes foi fortemente dependente do ácido devido à insolubilidade de sais ou a reações de complexação. Foi estudada a extração de Zn(II) com os extratantes orgânicos D2EHPA, Cyanex 923 ou TBP diluído em n-heptano. D2EHPA foi o melhor agente de extração em pH ≥ 1 , particularmente a partir dos lixiviados de ácidos fracos. Cyanex 923 e TBP tiveram seu melhor desempenho sob alta acidez ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \text{ mol L}^{-1}$), o que torna os lixiviados de ácidos fortes os únicos viáveis. Mn(II) foi muito mais coextraído de lixiviados de ácidos fortes, mas foi facilmente reextraído com solução diluída do ácido lixivante ($\sim 2 \text{ mol L}^{-1}$). A remoção de Zn(II) exigiu uma solução de ácido forte (5 mol L^{-1}). O manganês foi isolado como MnO₂ transportando os contaminantes lixiviados (Fe, Al, Pb etc.) nos experimentos com D2EHPA. No caso dos extratante neutros, ele foi isolado na forma de MnC₂O₄.2H₂O, com elevada pureza. Sais de sódio de alta pureza dos ânions dos ácidos lixiviantes foram isolados após evaporação lenta da solução final.

Palavras-chave: pilhas zinco-MnO₂ gastas; lixiviação ácida; extração de zinco; precipitação de manganês; sais de sódio.

ABSTRACT

This work describes a route for recovering manganese and zinc from spent zinc-MnO₂ dry cells via acidic leaching. Hydrochloric, sulfuric, hydrofluoric and formic acids were used as leachants. Hydrogen peroxide was added as reductant, except for formic acid since it is itself a reductant. Experiments were run at 25-40 °C for 1-3 h. Under the best optimal conditions, over 95 wt% of zinc and manganese was leached whatever the leachant. Contaminants leaching was strongly dependant on the leachant due to insolubility of salts or complexing reactions. The extraction of Zn(II) with D2EHPA, Cyanex 923 or TBP diluted in n-heptane was studied. D2EHPA was the best extractant at pH \geq 1, particularly from the leachates of weak acids. Cyanex 923 and TBP showed the best performance at high acidity ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \text{ mol L}^{-1}$), which makes leachates from strong acids and unique workable. Mn(II) was much more co-extracted from leachates of strong acids, but was easily scrubbed with dilute leachant ($\sim 2 \text{ mol L}^{-1}$). Zn(II) stripping required a strong acid solution (5 mol L^{-1}). Manganese was isolated as MnO₂ carrying the leached contaminants (Fe, Al, Pb, etc.) in the experiments using D2EHPA. When neutral extractants were employed, it was isolated as MnC₂O₄·2H₂O, with high purity. High purity sodium salts of the anions of the leachants were isolated after slow evaporation of the final solution.

Keywords: spent zinc-MnO₂ dry cells; acidic leaching; zinc extraction; manganese precipitation; sodium salts.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura do extratante ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) (A) e dos extratantes fosfato de tri-n-butila (TBP) e óxido de fosfina (Cyanex 923) (B)	17
Figura 2: Esquema do procedimento de extração por solvente.....	21
Figura 3: Esquema geral para a recuperação de zinco e manganês a partir de pilhas Zinco-MnO ₂ usadas após a lixiviação ácida na presença de um redutor utilizando D2EHPA(A) e Cyanex 923 e TBP(B) na extração com solvente	23
Figura 4: Difratoograma de raios-X do resíduo insolúvel em água após a lixiviação seguida por calcinação a 600 °C durante 3 h	31
Figura 5: Influência da concentração do extratante na extração de Zn(II) no pH original dos lixiviados (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).....	33
Figura 6: Gráfico de log D como uma função de log [extratante] para extração de Zn(II) no pH original dos lixiviados (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).....	34
Figura 7: Efeito da concentração do extratante na extração de Mn(II) no pH original dos lixiviados (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).....	36
Figura 8: Influência do pH na extração de Zn(II) e Mn(II) com D2EHPA 6% (v/v) (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).....	37
Figura 9: Influência da acidez livre na extração de Zn(II) e Mn(II) com Cyanex 923 e TBP 6% (v/v) (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C)	39
Figura 10: Remoção de Zn(II) e Mn(II) da fase orgânica com soluções aquosas dos lixiviantes em concentrações variáveis (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C)	40
Figura 11: Difratoograma de raios-X do sólido precipitado após ajuste do pH do refinado a aproximadamente 9,0 na presença de H ₂ O ₂ (A); Difratoograma de raios-X do sólido precipitado após ajuste do pH do refinado em ~4 seguido de adição de solução de Na ₂ C ₂ O ₄ (B)	43
Figura 12: Difratoograma de raios-X dos sólidos recuperados após evaporação lenta da solução final	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média dos componentes eletroativos de pilhas de zinco-MnO ₂ após secagem (40 °C, 24 h)	26
Tabela 2: Elementos lixiviados (% m/m) após 1-3 h	27
Tabela 3: Concentração característica dos metais nos lixiviados (t = 3 h)	28
Tabela 4: Massa de matéria insolúvel após o branqueamento, antes e depois da calcinação (600 °C, 3 h)	29
Tabela 5: Principais componentes (% m/m) da matéria insolúvel após calcinação a 600 °C por 3 h	30
Tabela 6: Remoção de Zn(II) e Mn(II) da fase orgânica (Cyanex 923 e TBP) com soluções aquosas dos lixivantes em concentrações variáveis (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C)	41
Tabela 7: Recuperação média dos sais de sódio dos ânions dos lixiviados	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

aq – Aquoso

Cyanex 302 – ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínico

Cyanex 923 – óxidos de trialquilfosfina

D2EHPA – ácido bis-(2-etilhexil) fosfórico

Eh – Potencial redox

EPI – Equipamento de proteção individual

Eq. – Equação

K_{ps} – Constante do produto de solubilidade

log – Logaritmo

org – Orgânico

pH – Potencial hidrogeniônico

TBP – *Tributyl phosphate* – Tributilfosfato (fosfato de tri-*n*-butila)

TOA – *Trioctylamine* – Trioctilamina

TOPO – *Trioctylphosphine oxide* – Óxido de trioctilfosfina

UE – União Europeia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 CONTEXTO E ASPECTOS GERAIS	13
1.2 ROTAS HIDROMETALÚRGICAS PARA O PROCESSAMENTO DE PILHAS Zn-MnO ₂ USADAS	14
1.3 RECUPERAÇÃO DE ZINCO E MANGANÊS LIXIVIADOS	16
2. EXPERIMENTAL	19
2.1 TRATAMENTO FÍSICO	19
2.2 MATERIAIS	19
2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	19
2.4 PROCEDIMENTO DE LIXÍVIA	20
2.5 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	21
2.6 PRECIPITAÇÃO DO Mn(II)	21
2.7 RECUPERAÇÃO DO SAL DE SÓDIO	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
3.1 COMPOSIÇÃO DOS COMPONENTES ELETROATIVOS SECOS	25
3.2 LIXIVIAÇÃO	26
3.3 ANÁLISE DO RESÍDUO INSOLÚVEL APÓS LIXIVIAÇÃO	28
3.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE Zn(II)	32
3.4.1 <i>Influência da concentração de extratante</i>	32
3.4.2 <i>Extração de Mn(II)</i>	34
3.4.3 <i>Reações de extração de Zn(II)</i>	35
3.4.4 <i>Influência do pH do lixiviado na extração com D2EHPA</i>	37
3.4.5 <i>Influência da acidez livre do lixiviado na extração com Cyanex 923 e TBP</i>	38
3.5 REMOÇÃO DE Zn(II) E Mn(II) DA FASE ORGÂNICA	39
3.6 QUAL É A ESCOLHA: EXTRATANTE NEUTRO OU CATIONICO?	41
3.7 PRECIPITAÇÃO DO MANGANÊS	42
3.8 RECUPERAÇÃO DOS SAIS DE SÓDIO DO ÂNION LIXIVIANTE	43
3.9 BALANÇO DE MASSA PARA ÂNIONS E LIXIVIANTE	44
3.10 DESTINO FINAL DA MATÉRIA INSOLÚVEL APÓS LIXIVIAÇÃO	46
4. CONCLUSÕES	47
5. REFERÊNCIAS	48
6. ANEXOS	53

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E ASPECTOS GERAIS

Nas últimas décadas o consumo de pilhas tem crescido em virtude de sua versatilidade, baixa manutenção, baixo custo e sua demanda na indústria de eletrônicos (BISWAS, KARMAKAR e KUMAR, 2016a,b). As pilhas comumente utilizadas são as do tipo zinco-MnO₂ (alcalina e Leclanché) (XARÁ *et al.*, 2009; IPPOLITO *et al.*, 2016; SOBIANOWSKA-TUREK e SZCZEPANIAK, 2014). Este tipo de pilha é comumente utilizado em objetos que requerem baixa quantidade de energia (KARNCHANAWONG E LIMPITEEPRAKAN, 2009). Essas pilhas não são recarregáveis e geralmente descarregam rapidamente (XARÁ, ALMEIDA e COSTA, 2015; OWAIS, GEPREEL e AHMED, 2015).

O crescimento do descarte de pilhas zinco-MnO₂ usadas tem se tornado um desafio ambiental. Atualmente, uma quantidade significativa de pilhas zinco-MnO₂ é despejada em aterros sanitários ou incinerada (XARÁ *et al.*, 2009; XARÁ, ALMEIDA e COSTA, 2015; BELARDI, MEDICI e PIGA, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2009; DEEP *et al.*, 2016; TANONG *et al.*, 2016). Estudos mostram que as pilhas usadas constituem uma fonte de poluição por metais em terrenos de aterros sanitários (IPPOLITO *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2014; XARÁ *et al.*, 2009; KOMILIS *et al.*, 2011; CÂMARA *et al.*, 2012; BISWAS, KARMAKAR e KUMAR, 2016a,b). É notório que o descarte seguro de pilhas usadas em aterros torna-se cada vez mais dispendioso devido às elevadas quantidades de resíduos, bem como à limitada capacidade de armazenamento de aterros sanitários (MARYAM SADEGHI *et al.*, 2017). Já a incineração deste tipo de material também é um problema ambiental devido à emissão de gases tóxicos, tornando necessária a adoção de sistema de tratamento de gases, e, além disso, materiais recicláveis são perdidos neste processo (BISWAS, KARMAKAR e KUMAR, 2016b).

A Resolução 401 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2008), que trata sobre pilhas e baterias, está em vigor desde julho de 2009. Ela define que se quantidade de mercúrio, cádmio e chumbo em cada pilha zinco-MnO₂ estiver abaixo de 0,0005 % (m/m), 0,010 % (m/m) e 0,20 % (m/m), respectivamente, essa pilha pode ser despejada em aterros municipais licenciados. Contudo, pouco mais de 30% dos municípios brasileiros tem aterros licenciados. Uma vez que a logística reversa de pilhas usadas ainda é incipiente, a maioria delas é descartada incorretamente no meio ambiente. Segundo Silva *et al.* (2011), no Brasil as

pilhas não contém níveis significantes de mercúrio e cádmio, contudo chumbo ainda está presente em pilhas do tipo Leclanché.

O ideal é que todas as pilhas usadas devem ser coletadas e recicladas (MARYAM SADEGHI *et al.*, 2017), mas a saturação dos meios de disposição, a falta de controle dos tipos de pilhas descartados e a falta de políticas que incentivem a coleta seletiva, dificultam o recolhimento, o armazenamento e a reciclagem. Estima-se que mais de 200 mil t de pilhas sejam vendidas anualmente na UE, mas apenas aproximadamente 27 mil t são recicladas por ano (MARYAM SADEGHI *et al.*, 2017; TANONG *et al.*, 2016). Já no Brasil, a produção é de cerca de 1,4 bilhão de pilhas, mas apenas 2% são recicladas (CONAMA, 2008). A reciclagem de pilhas zinco-MnO₂ é, do ponto de vista ambiental, a melhor escolha para lidar com este tipo de resíduo, e também se tornou uma questão urgente no que refere à economia de recursos (BUZATU *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2014; CHEN, GUO e LIU, 2014; CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2015; NOGUEIRA e MARGARIDO, 2015). Ela tem se tornado uma fonte secundária de zinco e manganês (BELARDI, MEDICI e PIGA, 2014; CHEN, GUO e LIU, 2014; KIM *et al.*, 2009; BABA, ADEKOLA e BALE, 2009). Devido ao aumento da demanda e fontes naturais limitadas, manganês e zinco têm sido listados entre os metais estratégicos por muitos países (SAYILGAN *et al.*, 2009a; XIN *et al.*, 2012).

1.2 ROTAS HIDROMETALÚRGICAS PARA O PROCESSAMENTO DE PILHAS Zn-MnO₂ USADAS

Métodos primários de separação seguidos por tratamentos pirometalúrgicos (QUINTANILHA *et al.*, 2014; RÁCZ e ILEA, 2013) ou hidrometalúrgicos (IPPOLITO *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2009; FERELLA, MICHELIS e VEGLIO, 2008) são aplicáveis para recuperação de metais a partir de pilhas zinco-MnO₂. As rotas pirometalúrgicas são relativamente simples (YANG, XI e LIU, 2015), sendo utilizadas largamente na UE – processos BATREC, SNAM-SAVAN e INMETCO –, contudo, apresentam efeitos negativos sobre o meio ambiente por meio de emissões de gases, consumo de energia elevado e ambientes de trabalho perigosos (OWAIS, GEPREEL e AHMED, 2015; DEEP *et al.*, 2016). As rotas hidrometalúrgicas tendem a ser menos dispendiosas e apresentar menor consumo de energia que os métodos pirometalúrgicos (BUZATU *et al.*, 2014; CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2015; BABA, ADEKOLA e BALE, 2009; MARYAM SADEGHI *et al.*, 2017). No entanto, existem muitas deficiências nas rotas propostas, como requisitos para o processamento de alta recuperação, produtos de baixo valor agregado e alto consumo de produtos químicos (MA *et*

al., 2014; XIN *et al.*, 2012; BISWAS, KARMAKAR e KUMAR, 2016a; YANG, XI e LIU, 2015). Novos processos de reciclagem de pilhas Zn-MnO₂ precisam ser desenvolvidos. A proposta de desenvolver rotas hidrometalúrgicas de “resíduos zero” é altamente recomendada (OWAIS, GEPREEL e AHMED, 2015; DEEP *et al.*, 2016). Uma nova abordagem tem sido a preparação de materiais de alto valor agregado, como as ferritas de MnZn (YANG, XI e LIU, 2015), ligas de ferro-manganês (ALMEIDA *et al.*, 2009) ou partículas de ZnO (DEEP *et al.*, 2016) diretamente de pilhas Zn-MnO₂ usadas.

Muitos processos para recuperar metais de pilhas usadas foram intensamente estudados na escala de laboratório e mostraram ser muito promissores (TANONG *et al.*, 2016). O primeiro passo é geralmente um tratamento físico, que inclui desmontagem, separação dos componentes e moagem. Os componentes eletroativos (eletrolito, cátodo e ânodo) representam 50% da massa total (CHEN, LIAO e LIN, 2017). Como sequência do processo, o estudo de Karnchanawong e Limpitprakan (2009) aponta que os métodos hidrometalúrgicos são frequentemente baseados em lixiviação ácida ou alcalina. No entanto, geralmente são utilizadas soluções concentradas, altas temperaturas e longos tempos de reação, que são grandes desvantagens desses processos (BISWAS, KARMAKAR e KUMAR, 2016a; MA *et al.*, 2014; MARYAM SADEGHI *et al.*, 2017; ROCHA *et al.*, 2014). Operações físicas e químicas são responsáveis pela separação e recuperação dos metais. A fim de melhorar a eficiência de recuperação para cada metal, é necessária uma investigação aprofundada dos parâmetros do processo.

O ácido sulfúrico é o meio ácido lixiviante mais utilizado (BALESINI, RAZAVIZADEH e ZAKERI, 2011; BISWAS, KARMAKAR e KUMAR, 2016b; HAGHIGHI *et al.*, 2015; GHARABAGHI, MORADKHANI e SALARIRAD, 2013; VAHIDI, RASCHI e MORADKHANI, 2009; LUM, STEVENS e KENTISH, 2014; LARSSON, EKBERG e ODEGAARD-JENSEN, 2012; JHA *et al.*, 2012; IBIAPINA *et al.*, 2018; EL DESSOUKY *et al.*, 2008; QING *et al.*, 2003), já sendo usado em escala industrial para processar pilhas usadas (NOGUEIRA e MARGARIDO, 2015). A lixiviação com este ácido fornece altas recuperações de zinco, enquanto grande parte de manganês permanece no resíduo insolúvel, visto que seus estados de oxidação de 3+ e 4+ não são solubilizados neste meio ácido. O ácido clorídrico também é relatado em alguns estudos (BABA, ADEKOLA e BALE, 2009; LI e XI, 2005). Ele dissolve facilmente o anodo de células de Zn-MnO₂. No entanto, os autores Feigl (1958) e Lurie (1978) mostram que o HCl é oxidado por Mn(III) e Mn(IV) produzindo gás cloro (Cl₂) que é tóxico. Não se faz referência ao ácido fluorídrico (um ácido inorgânico fraco) na literatura pesquisada. O fluoreto é uma base muito dura e

forma complexos muito estáveis com cátions com configuração tipo gás nobre (os chamados ácidos duros). Isso geralmente é encontrado em cátions com alta carga e um pequeno raio iônico, como Al^{3+} e Fe^{3+} (FEIGL, 1958; LURIE, 1978). Esta característica é de particular interesse porque o ferro frequentemente contamina os lixiviados ácidos, tornando a recuperação de Zn(II) mais difícil (FORMANEK, JANDOVA e CAPEK, 2013).

Um redutor, como peróxido de hidrogênio, dióxido de enxofre, ácido oxálico, carboidratos, etc., é necessário para levar todo o manganês ao estado 2+, que é solúvel e estável em meio ácido (TAKENO, 2005; HEM, 1963), melhorando o rendimento da lixiviação deste metal. Diferentemente de muitos ácidos carboxílicos (SOBIANOWSKA-TUREK, SZCZEPANIAK e ZABŁOCKA-MALICKA, 2014; XIN *et al.*, 2012), o ácido fórmico não foi testado nos artigos referenciados. Tal como o ácido oxálico, o ácido fórmico é um ácido monocarboxílico alifático simples, com poder redutor considerável, contudo não forma precipitados com quase todos os cátions metálicos (FEIGL, 1958; LURIE, 1978). Portanto, o ácido fórmico pode atuar tanto como lixiviante quanto como redutor. Foi reconhecido como um reagente renovável versátil para síntese química e processos químicos sustentáveis (LIU *et al.*, 2015).

1.3 RECUPERAÇÃO DE ZINCO E MANGANÊS LIXIVIADOS

Zn(II) pode ser separado de Mn(II) por vários métodos, tais como precipitação química (QUINTANILHA *et al.*, 2014; FERELLA, MICHELIS e VEGLIO, 2008), extração por solvente (BALESINI, RAZAVIZADEH e ZAKERI, 2011; BISWAS, KARMAKAR e KUMAR, 2016b; HAGHIGHI *et al.*, 2015; LUM, STEVENS e KENTISH, 2014; GHARABAGHI, MORADKHANI e SALARIRAD, 2013; GOUVEA e MORAIS, 2010; VAHIDI, RASCHI e MORADKHAMI, 2009; LARSSON, EKBERG e ODEGAARD-JENSEN, 2012; JHA *et al.*, 2012; EL-NADI, DAOUD e ALY, 2007) e eletrodeposição (CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2015; FERELLA *et al.*, 2008). Os metais presentes em pequenas quantidades podem influenciar a pureza dos produtos finais (CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2015), exigindo assim mais etapas e gerando grandes quantidades de soluções de resíduos que geralmente são mais difíceis (SOBIANOWSKA-TUREK, SZCZEPANIAK e ZABŁOCKA-MALICKA, 2014; MA *et al.*, 2014).

Gouveia e Morais (2010) relatam que as técnicas de extração por solvente tornaram-se essenciais para os processos hidrometalúrgicos devido à crescente demanda de metais de alta pureza e a necessidade de processar minérios de baixa qualidade com grande complexidade.

Extratantes organofosforados e organotiofosforados foram amplamente estudados para a separação e recuperação de muitos metais por extração solvente (BATCHU, SONU e LEE, 2014). Muitos métodos de extração de solvente para separação e pré-concentração de Mn(II) foram relatados usando D2EHPA (ácido bis-(2-etilhexil) fosfórico), TBP (tributilfosfato), TOA (trioctilamina) ou TOPO (óxido de trioctilfosfina) (SHINDLE e DHADKE, 1999; ARGEKAR e SHETTY, 1997). No entanto, os métodos existentes têm várias desvantagens, como longo tempo de extração, múltiplos estágios de extração, necessidade de agentes mascarantes e coextração de íons comumente associados, como Zn(II) e Fe(III) (ARGEKAR e SHETTY, 1997). Por outro lado, a extração de Zn(II) a partir de lixiviados de sulfato/cloreto foi proposta como uma rota para a concentração de zinco e separação de impurezas (como Fe(III), Co(II), Cu(II) e Mn(II)). Os extratantes neutros e trocadores catiônicos tais como TBP, D2EHPA, ácidos carboxílicos, aminas, Cyanex 923 (óxidos de trialquilfosfina) e Cyanex 302 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínico) foram testados em meio ácido (ALGUACIL e MARTINEZ, 2001; TIAN *et al.*, 2011; NIEMCZEWSKA, CIERPISZEWSKI e SZYMANOWSKI, 2003; BARTKOWSKA, REGEL-ROSOCKA e SZYMANOWSKI, 2002; IBIAPINA *et al.*, 2018).

A extração de Zn(II) usando D2EHPA (ácido bis(2-etilhexil) fosfórico, um permutador de cátions) tem sido estudada desde a década de 1980, sendo amplamente implementada em processos comerciais (LUM, STEVENS e KENTISH, 2014; EL-NADI, DAOUD e ALY, 2007). Em geral, Zn(II) é preferencialmente extraído que Mn(II) em meio de ácido sulfúrico, mas as curvas de extração podem estar próximas umas das outras de acordo com as condições experimentais (FATMEHSARI *et al.*, 2009; GOUVEA e MORAIS, 2010; VAHIDI, RASCHI, e MORADKHAMI, 2009; LUM, STEVENS e KENTISH, 2014, HAGHIGHI *et al.*, 2015). Valores típicos de $pH_{0,5}$ (pH de equilíbrio em que ocorrem 50% de extração de metal) para Zn(II) e Mn(II) são, respectivamente, 0,8-1,3 e 1,2-2,0. O aumento do pH e da concentração do extratante aumentam a extração de ambos os metais.

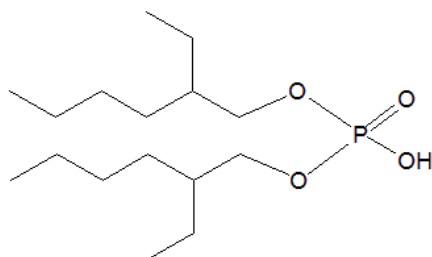


Figura 1A: Estrutura do extratante ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA).

A extração de Zn(II) utilizando TBP e Cyanex 923 foi realizada, em particular, sob alta concentração de HCl (LUM, STEVENS e KENTISH, 2014; LARSSON, EKBERG e

ODEGAARD-JENSEN, 2012; QING *et al.*, 2003; TIAN *et al.*, 2011; ALGUACIL e MARTINEZ, 2001; SARANGI *et al.*, 2007). Clorocomplexos como ZnCl_3^- e ZnCl_4^{2-} são formados (LURIE, 1978). Os extratantes desta classe coordenam certos metais substituindo as águas de hidratação, fazendo com que o complexo organometálico resultante se torne insolúvel em água, mas solúvel em meio orgânico. Os extratantes neutros têm um átomo capaz de doar a densidade eletrônica para um metal na formação de um aduto (ALGUACIL e MARTINEZ, 2001).

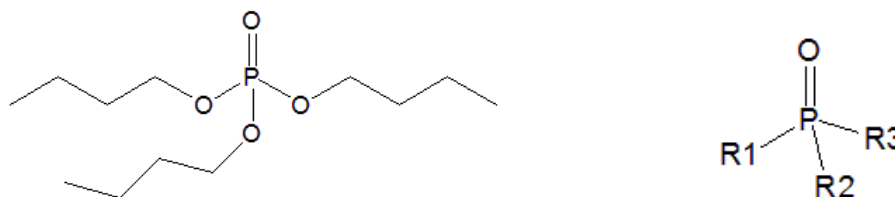


Figura 1B: Estrutura dos extratantes TBP e Cyanex 923, da esquerda para direita.

O objetivo do presente estudo foi realizar uma investigação completa envolvendo lixiviação de manganês e zinco a partir de pilhas Zn-MnO_2 usadas sob condições experimentais que minimizem o consumo de energia e maximizem a solubilidade destes elementos. Além disso, propõe uma rota de separação combinando a técnica de extração por solvente com precipitação química.

Para a lixiviação, foi estabelecida a utilização de um ácido fraco com propriedades redutoras (ácido fórmico) e complexantes (ácido fluorídrico). Os ácidos fortes comuns (clorídrico e sulfúrico) citados na literatura foram também utilizados para efeitos de comparação. Devido à investigação da capacidade redutora do HCOOH , em seus experimentos de lixiviação, o peróxido de hidrogênio não foi usado. Foram realizados estudos experimentais para avaliar os principais fatores que afetam a eficiência da lixiviação. A separação de zinco e manganês via extração por solvente foi realizada empregando os extratantes D2EHPA, Cyanex 923 e TBP. Foram estudados alguns fatores que afetam essa separação (pH/acidez livre e concentração de extratante). As melhores condições para extrair Mn(II) e Zn(II) da fase orgânica também foram investigadas. O manganês foi precipitado em meio alcalino após a adição de uma base forte ao refinado na presença de um oxidante (peróxido de hidrogênio). Uma alternativa foi precipitar manganês na forma de oxalato em pH 4. A solução final foi processada para recuperar o sal de sódio do ânion do lixivante como estratégia para reduzir a geração de resíduos finais.

2 EXPERIMENTAL

As páginas 23 e 24 possuem dois fluxogramas que servem de auxílio para compreender e acompanhar o procedimento experimental executado neste trabalho.

2.1 TRATAMENTO FÍSICO

Foram utilizadas pilhas zinco-MnO₂ (alcalinas e Leclanché) usadas do tipo AA neste trabalho. O formato AA é o tamanho mais atual empregado no Brasil. Seu prazo de validade foi entre março-julho de 2014. As pilhas alcalinas e de Leclanché foram processadas separadamente. Vinte amostras de cada um foram manualmente desmontadas, usando EPI adequado (luvas, óculos e máscaras de poeira). Elas foram cortadas longitudinalmente para separar os componentes ativos (anodo, catodo, eletrólito) de outros componentes, como filmes plásticos e de papel, sucatas ferrosas e não ferrosas e hastes de carbono. As amostras não foram calcinadas para recuperar o carbono como resíduo insolúvel. Os componentes ativos foram alimentados em uma fresadora para redução de tamanho (< 1 mm, 30 min). Essa massa foi seca a 40 °C por 24 h.

2.2 MATERIAIS

HF (40% m/m, ~ 20 mol L⁻¹), HCl (37% m/m, ~ 12 mol L⁻¹), H₂SO₄ (49% m/m, ~ 9 mol L⁻¹ e 98% m/m, ~ 18 mol L⁻¹), HCOOH (ácido fórmico) (88% m/m, ~ 20 mol L⁻¹), H₂O₂ (30% m/m, ~ 10 mol L⁻¹), NaOH (6 mol L⁻¹) e Na₂C₂O₄ (1 mol L⁻¹) foram utilizados sem purificação adicional.

Os extratantes TBP (fosfato de tri-n-butila, Sigma-Aldrich), Cyanex 923 (óxido de trioctilfosfina, CYTEC) e D2EHPA (ácido bis-2-etilhexilfosfórico, Sigma-Aldrich) foram utilizados sem purificação adicional. n-Heptano (Sigma-Aldrich) foi utilizado como diluente.

2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

A composição do sólido após a moagem e secagem dos componentes ativos, o resíduo insolúvel isolado após a lixiviação, a cinza isolada após a calcinação do mesmo e os sólidos obtidos durante o procedimento de separação foram pesadas em uma balança analítica (Scientech SA 120) e também analisadas por fluorescência de raios-X (Shimadzu XRF

800HS). Foram utilizadas curvas de calibração ($0,1-1000 \text{ mg kg}^{-1}$) para manganês, zinco, chumbo, ferro, cobre, alumínio, sódio e potássio para análise quantitativa desses elementos.

As concentrações de metais nos lixiviados foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer AAS 3300). Utilizaram-se os seguintes comprimentos de onda: alumínio, 309,3 nm; zinco, 213,9 nm; manganês, 279,5 nm; chumbo, 283,3 nm; níquel, 341,5 nm; cromo, 425,4 nm; titânio, 399,9 nm; bário, 553,6 nm; cálcio, 422,7 nm; silício, 251,6 nm; ferro, 248,3 nm; cobre, 324,8 nm). Os limites de detecção e quantificação para os diferentes metais foram determinados experimentalmente e foram encontrados, respectivamente: $< 0,1$ e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ [Pb(II), Fe(III) e Al(III)]; $< 0,1$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ [Zn(II) e Ni(II)]; $0,1$ e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ [Mn(II), Cu(II) e Cr (III)]; $0,5$ e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ [Ti(IV)]; $0,3$ e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ [Si(IV)]; $0,2$ e $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ [Ca(II) e Ba(II)].

As medições de pH de soluções aquosas foram realizadas usando uma combinação de um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência Ag/AgCl (Orion 2AI3-JG).

As fases cristalinas nas amostras sólidas foram identificadas por difração de raios X em pó (XRPD, modelo Shimadzu XRD 6000) por método de varredura contínua (2θ de 10 a 70°) a 20 mA e 40 kV , usando $\text{Cu K}\alpha$ como fonte de radiação.

2.4 PROCEDIMENTO DE LIXÍVIA

As experiências foram executadas em triplicata e realizadas em reatores de Teflon sob agitação magnética (200 rotações por minuto) durante 1-3 h. A relação sólido/líquido foi ajustada em 100 g L^{-1} . Foram combinados volumes iguais de H_2O_2 e HF, HCl ou H_2SO_4 , ou água e ácido fórmico. A temperatura inicial foi de 25°C . Depois de adicionar a massa seca, a temperatura aumentou $10-15^\circ\text{C}$ após aproximadamente 1 h na presença de H_2O_2 , devido à exotermicidade da reação. A temperatura diminuiu para $28-30^\circ\text{C}$ no final da experiência. Não se observou efeito térmico quando o ácido fórmico era o lixiviante. Portanto, os experimentos com este foram lentamente aquecidos durante 1 h a aproximadamente 40°C , após isso, a temperatura foi lentamente diminuída para cerca de 30°C no final do experimento.

O resíduo sólido foi separado do lixiviado por filtração a vácuo. Lavou-se com água destilada até pH 5,5. As lavagens foram adicionadas ao lixiviado. O sólido lavado foi seco a 150°C durante 3 h, arrefecido em um dessecador e pesado. Os sólidos secos foram então colocados em cadinhos de cerâmica e passaram por uma calcinação (600°C , 3 h) em um forno mufla para eliminar o carbono e outros componentes voláteis presentes. O efluente gasoso do forno foi passado através de água destilada a 0°C . A solução obtida teve o pH

medido e posteriormente foi submetida a eliminação de CO_2 mediante adição de ácido acético. Avaliou-se qualitativamente a presença de cloreto, fluoreto e sulfato na solução com reagentes de precipitação (Seção 3.3). A massa calcinada foi arrefecida no dessecador e pesada.

2.5 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Todos os experimentos de extração por solvente foram realizados a $25\text{ }^\circ\text{C}$. A razão fase aquosa/orgânica (FA/FO) foi ajustada em 1. A concentração de extratante variou de 3 a 16% (v/v). O pH dos lixiviados dos experimentos com HCOOH , HF e H_2SO_4 foi variado do seu valor original ($\sim 1,0$) a 4,0 por adição de NaOH a 6 mol L^{-1} , e com estes utilizou-se o extratante D2EHPA. Com os lixiviados de HCl e H_2SO_4 , trabalhou-se com acidez livre de $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ a 5 mol L^{-1} adicionando HCl 12 mol L^{-1} ou H_2SO_4 18 mol L^{-1} , e com estes utilizaram-se os extratantes Cyanex 923 e TBP em toda a faixa de acidez supracitada. O sistema foi agitado por 10 min. A separação de fase foi alcançada em aproximadamente 10 min. Os experimentos foram realizados em triplicata. A razão de distribuição, $D_{\text{M(II)}}$, ($\text{M} = \text{Zn}$ ou Mn) é definida como a relação entre a concentração de metal na fase orgânica e a concentração de metal em fase aquosa no equilíbrio de partição. Há estudos na literatura que utilizam o $\log D_{\text{M}}$ para a determinação do coeficiente estequiométrico da extração reativa (seção 3.4.3).

As soluções orgânicas contendo Mn(II) e Zn(II) foram postas em contato com soluções aquosas dos respectivos lixiviantes ácidos, configurando uma etapa de reextração. As melhores condições para o processo de reextração também foram investigados. Os experimentos de reextração foram realizados nas mesmas condições que o processo de extração.

2.6 PRECIPITAÇÃO DO Mn(II)

Nos experimentos em que se empregou D2EHPA, ao refinado foi adicionado, gota a gota, solução de NaOH 6 mol L^{-1} contendo H_2O_2 3 mol L^{-1} sob agitação (200 rpm) a $25\text{ }^\circ\text{C}$. O pH foi mantido a aproximadamente 9 por adição de mais NaOH (FEIGL, 1958; LURIE, 1978).



Figura 2. Esquema da extração por solvente.

O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada (5 mL g^{-1}) para remover Na^+ , OH^- e o ânion do lixiviante (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} ou HCOO^-), seco a 150°C por 3 h e pesado.

Uma alternativa já citada na literatura (LURIE, 1978) é a precipitação com oxalato de sódio em pH 4,0 (abaixo deste, parte do manganês permanece em solução). Esse procedimento foi adotado para os experimentos em que Cyanex 923 ou TBP foram empregados.

2.7 RECUPERAÇÃO DO SAL DE SÓDIO

A solução final contém basicamente íons Na^+ e OH^- e o ânion do lixiviante (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} ou HCOO^-). No caso da precipitação do manganês como MnO_2 , o ácido lixiviante correspondente foi cuidadosamente adicionado a solução para ajuste ao pH teórico de equilíbrio da solução saturada de sal (NaCl e Na_2SO_4 – 7,0; NaF – 8,5; HCOONa – 9,0) (LURIE, 1978; GREENWOOD e EARNSHAW, 2010). A solução tratada foi então lentamente evaporada a $60\text{-}70^\circ\text{C}$, sem agitação. Caso o manganês tenha sido precipitado como oxalato, adicionou-se solução de NaOH 6 mol L^{-1} até ajuste do pH em ~ 7 . Nesse caso, uma pequena quantidade ($\sim 0,5 \text{ mg}$) de precipitado gelatinoso (contendo Al, Fe, Si, Cr e Pb) (IBIAPINA *et al*, 2018) foi formada e isolada por filtração. A solução tratada foi então lentamente evaporada a $60\text{-}70^\circ\text{C}$, sem agitação. Um sólido cristalino branco foi obtido em todos os casos. Estes sólidos foram pesados e mantidos em recipientes bem fechados.

As Figuras 3A e 3B apresentam os fluxogramas de processamento segundo o emprego dos dois tipos de extratantes e o modo de precipitação do manganês escolhido.

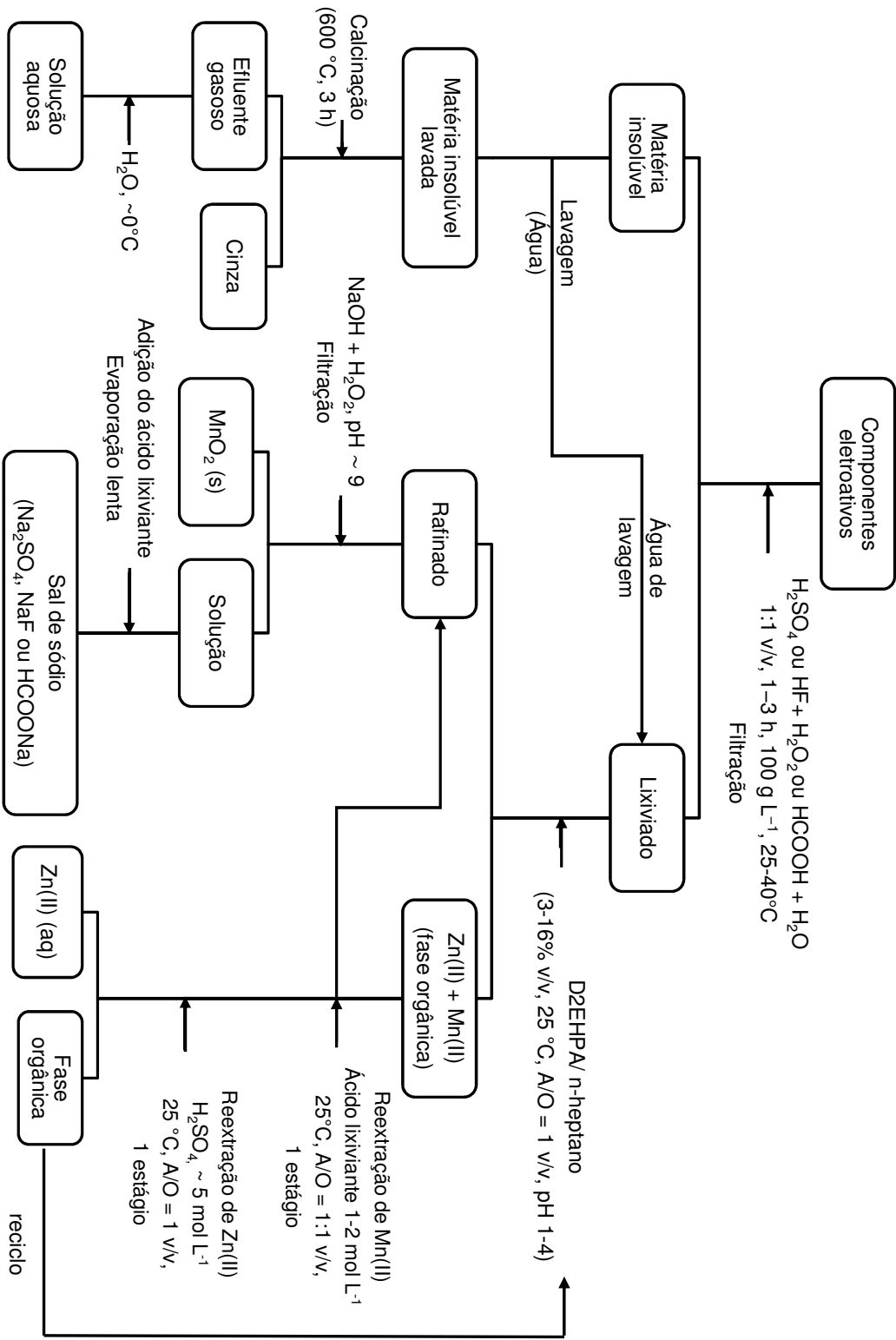


Figura 3A: Esquema geral para a recuperação de zinco e manganês a partir de pilhas Zinco-MnO₂ usadas após a lixiviação ácida na presença de um redutor utilizando D2EHPA na extração com solvente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COMPOSIÇÃO DOS COMPONENTES ELETROATIVOS SECOS

As pilhas alcalina e Leclanché diferenciam-se principalmente pela composição do eletrólito. As alcalinas tem como eletrólito o KOH, que é umidificado e misturado com MnO_2 . Já nas Leclanché há uma pasta úmida que é uma mistura de cloreto de amônio e cloreto de zinco que atua como eletrólito. A natureza do eletrólito não influencia a composição dos outros componentes ativos (anodo e catodo). A Tabela 1 apresenta a composição média do sólido após moagem e secagem dos componentes ativos de pilhas zinco- MnO_2 consumidas. Deve-se enfatizar que o chumbo só foi encontrado em quantidades detectáveis em pilhas Leclanché brasileiras (CÂMARA *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2011; QUINTANILHA *et al.*, 2014).

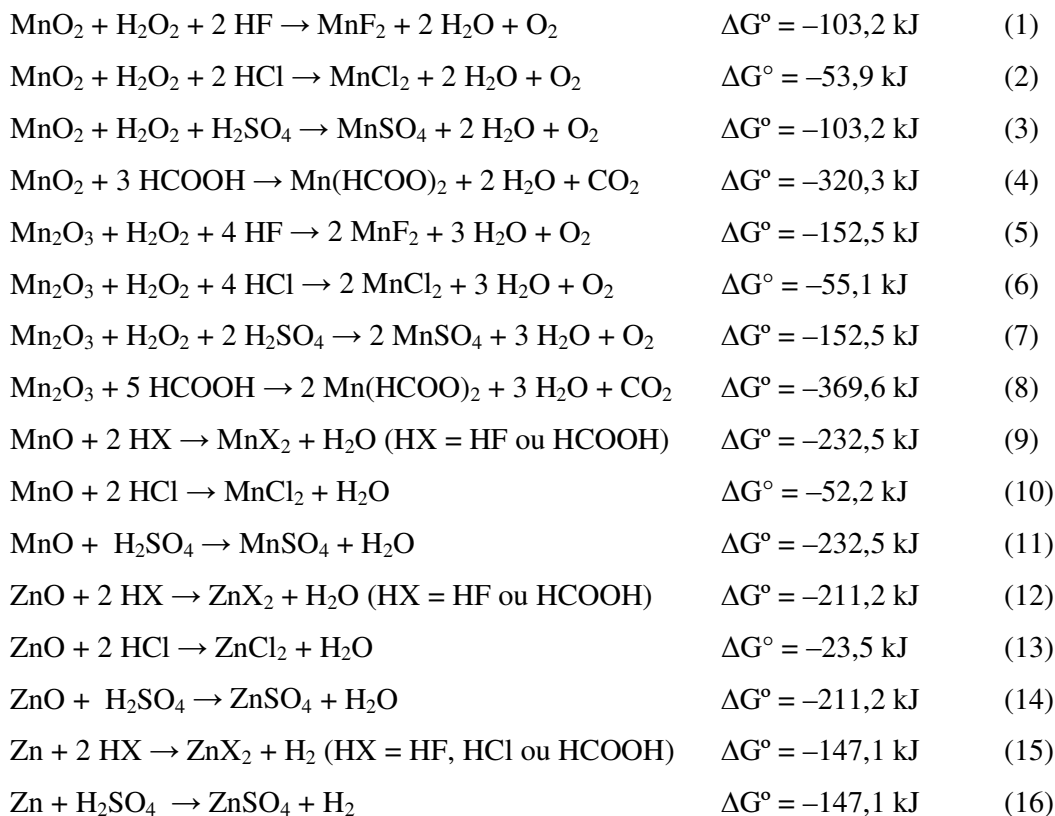
Tabela 1: Composição média dos componentes eletroativos de pilhas de zinco- MnO_2 após secagem (40 °C, 24 h) por fluorescência de raios-X (FRX).

Elemento	% m/m
Mn	29,0
Zn	23,0
Si	0,4
Fe	0,1
K	2,4
Na	0,6
Pb	2×10^{-3}
Ca	7×10^{-2}
Ba	1×10^{-2}
Al	6×10^{-2}
Ni	3×10^{-3}
Cu	3×10^{-3}
Cr	6×10^{-2}
Ti	1×10^{-2}
C	9,0

* Hg e Cd estão presentes em quantidades abaixo de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ em pilhas zinco- MnO_2 brasileiras (CÂMARA *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2011).

3.2 LIXIVIAÇÃO

A reprodutibilidade da lixiviação foi determinada na ordem de $\pm 4\%$. O manganês e o zinco foram lixiviados com altos rendimentos ($> 97\%$ m/m, Tabela 2) após 1 h (HF), 2 h (HCl) ou 3 h (HCOOH e H₂SO₄). Esses resultados são comparáveis aos melhores relatados na literatura (SAYILGAN *et al.*, 2009b) usando soluções ácidas fortes. A lixiviação com HCl e H₂SO₄ foi acima do tempo médio relatado na literatura (SOBIANOWSKA-TUREK *et al.*, 2014; BUZATU *et al.*, 2014; KARNCHANAWONG e LIMPITEEPRAKAN, 2014; CRUZ-DIÁZ *et al.*, 2015), mas o intervalo de temperatura foi maior em tais estudos (40-90 °C) e o carbono não foi eliminado no presente trabalho. Foram consideradas as seguintes reações para a dissolução de zinco metálico e de óxidos de zinco e manganês (ALGUACIL e MARTINEZ, 2001):

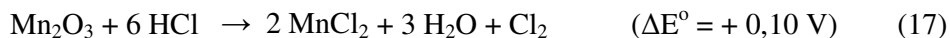


Todos os valores de energia livre de Gibbs (a 25 °C) são negativos, o que implica na que essas reações são termodinamicamente favoráveis.

Tabela 2: Elementos lixiviados (% m/m) após 1-3 h.

Lixivante	Tempo (h)	Zn	Mn	Si	Pb	Fe	Al
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1	99,5	90,4	Desprezível	Desprezível	26,0	74,1
	2	99,8	96,3	Desprezível	Desprezível	34,1	77,1
	3	> 99,9	97,3	Desprezível	Desprezível	35,9	78,0
HCl + H ₂ O ₂	1	> 99,9	98,0	Desprezível	93,6	90,1	97,8
	2	> 99,9	> 99,9	Desprezível	> 99,9	93,8	99,5
HF + H ₂ O ₂	1	> 99,9	99,2	99,9	< 0,1	97,0	99,8
	2	99,8	98,0	97,4	Desprezível	99,0	99,6
	3	99,1	97,6	95,9	Desprezível	99,5	99,1
HCOOH	2	93,0	89,0	Desprezível	85,0	30,0	85,0
	3	99,9	97,1	Desprezível	90,1	32,0	89,0

Sobre as condições experimentais implementadas, o zinco foi de 1 a 2% melhor lixiviado que o manganês, exceto para HCl, no qual ambos os metais foram lixiviados com a mesma eficiência. Não houve nenhuma diferença clara entre os quatro lixiviantes quanto à lixiviação de zinco. Contudo, HCl foi o melhor lixivante para manganês, provavelmente porque parte do HCl (assim como H₂O₂) reduziu Mn(III) e Mn(IV) a Mn(II) (FEIGL, 1958; LURIE, 1978).



Ferro e alumínio foram mais lixiviados por HCl e HF, provavelmente devido à formação de complexos, tais como [FeCl₄]⁻, [AlCl₄]⁻, [AlF₆]³⁻ e [FeF₆]³⁻ (LURIE, 1978; GREENWOOD e EARNshaw, 2010). Cálcio, bário e chumbo não foram encontrados em lixiviados de HF e H₂SO₄ porque seus fluoretos/sulfatos são insolúveis ou muito pouco solúveis em água (FEIGL, 1958; LURIE, 1978). O silício solúvel (íons [SiF₆]²⁻) foi encontrado quando HF + H₂O₂ era o lixivante e o chumbo solúvel (íons [PbCl₄]²⁻) quando HCl + H₂O₂ era o lixivante (FEIGL, 1958; LURIE, 1978).

A Tabela 3 apresenta a concentração de espécies lixiviadas após a adição das águas de lavagem. Todas as soluções são rosa pálido, que é típico de Mn^{2+} em meio aquoso (FEIGL, 1958; GREENWOOD e EARNSHAW, 2010). Ferro e alumínio estão presentes em quantidades muito baixas. Outros elementos traços ($< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) encontrados são níquel, silício, cobre e cromo. As concentrações mostradas na Tabela 3 variaram de acordo com a quantidade de água utilizada para lavar o resíduo insolúvel (H_2SO_4 , 80 mL g^{-1} de componentes eletroativos secos, HCl , 40 mL g^{-1} , HF , 25 mL g^{-1} , $HCOOH$, 20 mL g^{-1}). O pH médio é 0,7 (HCl), 0,9 (H_2SO_4) e 1,1 (HF e $HCOOH$). Os íons Mn^{2+} são as espécies aquosas estáveis em uma ampla gama de potencial redox (Eh) (TANAKO, 2005; HEN, 1963).

Tabela 3: Concentração característica dos metais* nos lixiviados (t = 3 h).

Lixiviante	Mn(II) (g L^{-1})	Zn(II) (g L^{-1})	Fe(III) (mg L^{-1})	Al(III) (mg L^{-1})	Pb(II) (mg L^{-1})	Ba(II) + Ca(II) (mg L^{-1})
HCOOH	13,6	11,5	10,1	17,9	0,6	25,0
HF	8,9	7,6	29,8	17,0	Desprezível	Desprezível
HCl	6,5	5,0	20,0	12,2	0,6	16,1
H_2SO_4	5,5	4,5	4,0	5,1	Desprezível	$< 0,1$

* Após adicionar a água de lavagem ao lixiviado.

3.3 ANÁLISE DO RESÍDUO INSOLÚVEL APÓS LIXIVIAÇÃO

A quantidade resíduo insolúvel (Tabela 4) aumentou na ordem $HCl < HF < H_2SO_4 < HCOOH$. Após a calcinação, a perda de massa foi essencialmente a mesma ($82\text{-}90 \text{ mg g}^{-1}$), de acordo com o teor de carbono ($\sim 9,0 \text{ \% m/m}$, Tabela 1) (SILVA *et al.*, 2012), com exceção do ácido fórmico, onde a perda de massa foi de 40 a 60% maior (Tabela 4).

O pH da solução aquosa do efluente gasoso produzido durante a calcinação foi sempre ácido e aumentou na ordem: $HCOOH (5,8) < H_2SO_4 (6,2) \approx HCl (6,2) \approx HF (6,3)$. Após a adição de ácido acético (eliminação de CO_2) não foi encontrado precipitado ou turbidez ($AgCl$, CaF_2 ou $BaSO_4$) após a adição de $AgNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ ou $Ba(NO_3)_2$ às soluções correspondentes das experiências com HCl , HF e H_2SO_4 . A acidez vem principalmente de $CO_2(aq)$ que está em equilíbrio com H_2CO_3 que detém características ácidas. O menor valor de pH encontrado para $HCOOH$ sugere uma fonte adicional de CO_2 : o próprio lixiviante. Este ponto requer uma investigação mais aprofundada, mas é provável que o ácido (e/ou o ânion

formiato) tenha sido fortemente adsorvido em carbono; o ácido é facilmente decomposto termicamente sob atmosfera oxidante, o que pode explicar a maior perda de massa na calcinação do resíduo da lixiviação com HCOOH:



Tabela 4: Massa de resíduo insolúvel após a lixiviação, antes e depois da calcinação (600 °C, 3 h) (valores expressos em mg g⁻¹ da massa original seca).

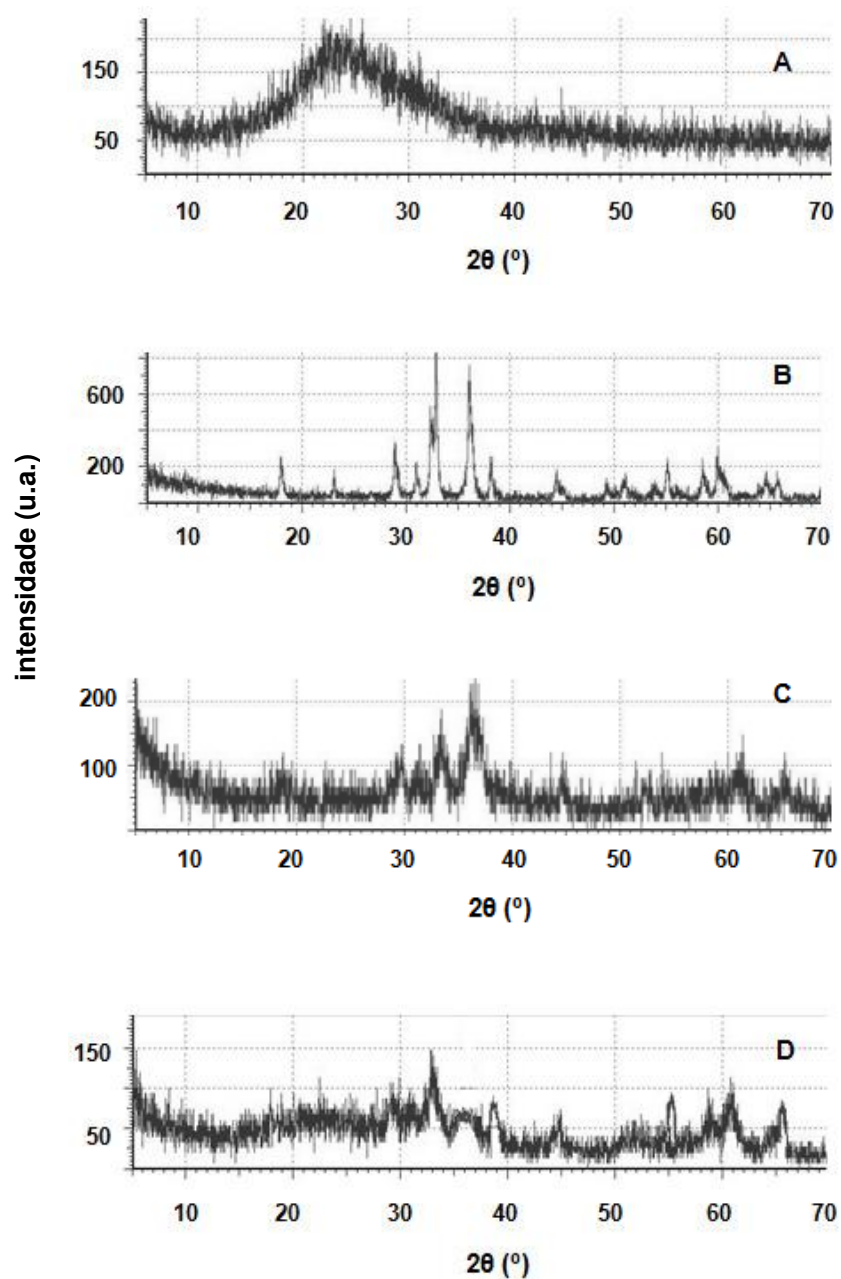
Lixivante	Tempo (h)	Antes da calcinação	Depois da calcinação	Diferença
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	1	142	56	86
	2	147	53	94
	3	109	25	84
HCl + H ₂ O ₂	1	95	9,0	86
	2	92	10	82
HF + H ₂ O ₂	1	92	12	80
	2	106	18	88
	3	103	19	84
HCOOH	2	235	87	148
	3	139	24	115

A composição química do resíduo insolúvel após a calcinação é apresentada na Tabela 5. O manganês é o elemento mais abundante, exceto nos experimentos com HCl (o silício, o alumínio e o ferro são os principais elementos presentes). As quantidades elevadas de metais alcalino-terrosos nos resíduos após os experimentos com HF e H₂SO₄ e a baixa quantidade de silício nos experimentos com HF correlacionam-se com a insolubilidade de CaF₂/BaF₂ e CaSO₄/BaSO₄ na água e a presença de íons [SiF₆]²⁻ no lixiviado, respectivamente.

Tabela 5: Principais componentes (% m/m) do resíduo insolúvel após calcinação a 600 °C por 3 h.

Lixiviante e tempo	ZnO	MnO	SiO ₂	PbO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO + CaO	
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	(1 h)	1,7	69,9	22,6	0,2	0,8	1,9	2,6
	(2 h)	1,6	49,6	45,8	0,1	0,6	0,6	1,6
	(3 h)	1,4	48,6	44,9	0,1	0,6	0,4	3,8
HCl + H ₂ O ₂	(1 h)	3,0	4,0	89,5	< 0,1	2,2	0,2	0,8
	(2 h)	2,8	3,4	92,5	< 0,1	0,2	< 0,1	0,8
HF + H ₂ O ₂	(1 h)	2,1	87,5	1,8	0,2	0,5	0,3	7,5
	(2 h)	3,4	85,1	3,7	0,2	0,2	0,3	7,0
	(3 h)	3,5	85,8	3,7	0,2	< 0,1	0,4	6,3
HCOOH	(2 h)	2,1	57,5	35,6	0,4	1,7	1,4	1,0
	(3 h)	1,4	50,7	44,9	0,1	1,3	0,7	0,4

O difratograma do resíduo insolúvel após a lixiviação com HCl + H₂O₂ corresponde a um material amorfo (Figura 4A). Os outros difratogramas mostram a presença de óxidos de manganês: Mn₃O₄ e Mn₂O₃ (HCOOH, Figura 4B); Mn₃O₄ (HF, Figura 4C); Mn₂O₃ (H₂SO₄, Figura 4D). O Mn₃O₄ é a fase esperada quando os óxidos de manganês são aquecidos no ar a cerca de 500 °C (ALGUACIL e MARTINEZ, 2001), mas tende a ser lentamente oxidado para Mn₂O₃ acima de 560 °C (FERELLA *et al.*, 2008).



(A) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, (B) $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$, (C) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ e (D) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

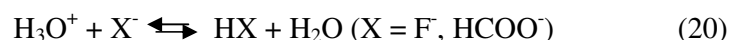
Figura 4: Difratoograma de raios-X do resíduo insolúvel em água após a lixiviação por calcinação a 600°C durante 3 h.

3.4 EXTRAÇÃO DE Zn(II)

3.4.1 Influência da concentração do extratante

Nestes experimentos, o pH do lixiviado não foi modificado. A reprodutibilidade foi determinada em $\pm 5\%$, para triplicata. Observou-se um aumento da extração de Zn(II) com o aumento da concentração do extratante, independentemente do lixiviante, atingindo rendimento superior a 95 % (m/m) em concentração de 16% (v/v) (Figura 5). Este resultado concorda com os dados da literatura para D2EHPA (BALESINI *et al.*, 2011; GHARABAGHI *et al.*, 2013; GOUVEA e MORAIS, 2010; VAHIDI *et al.*, 2009; JHA *et al.*, 2012), Cyanex 923 (QING *et al.*, 2003; TIAN *et al.*, 2011; LARSSON *et al.*, 2012) e TBP (LUM *et al.*, 2012, 2014; SARANGI *et al.*, 2007).

Zn(II) foi melhor extraído com D2EHPA a partir dos lixiviados dos ácidos fracos: $\text{HF} > \text{HCOOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ (Figura 5A). A liberação de acidez (Eq. 21 – Seção 3.4.3) para a fase aquosa tende a reduzir a taxa de extração, mas os íons H_3O^+ podem restaurar o ácido fraco original:



removendo assim a acidez liberada pela Eq. 23. Em geral, a extração de Zn(II) com D2EHPA a pH 1 não é tão eficaz (BALESINI *et al.*, 2011; GHARABAGHI *et al.*, 2013; LARSSON *et al.*, 2012; JHA *et al.*, 2012). Além disso, a concentração de Zn(II) (Tabela 3) é menor do que na maioria dos estudos da literatura (geralmente acima de 10 g L^{-1}).

Zn(II) foi melhor extraído com Cyanex 923 ou TBP a partir dos lixiviados de ácidos fortes (Figuras 5B e 5C): $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HF} > \text{HCOOH}$. O Cyanex 923 foi um agente de extração melhor do que o TBP. Por exemplo, 72-84% (m/m) de Zn(II) foram extraídos em um estágio usando Cyanex 923 6% (v/v), enquanto que somente 44-53% (m/m) usando TBP 6% (v/v).

A partir de então, nos experimentos posteriores optou-se por trabalhar da seguinte maneira: lixiviados de HF, HCOOH e H_2SO_4 (este último a título de comparação) com extratante D2EHPA e os lixiviados de HCl e H_2SO_4 com extratantes Cyanex 923 e TBP.

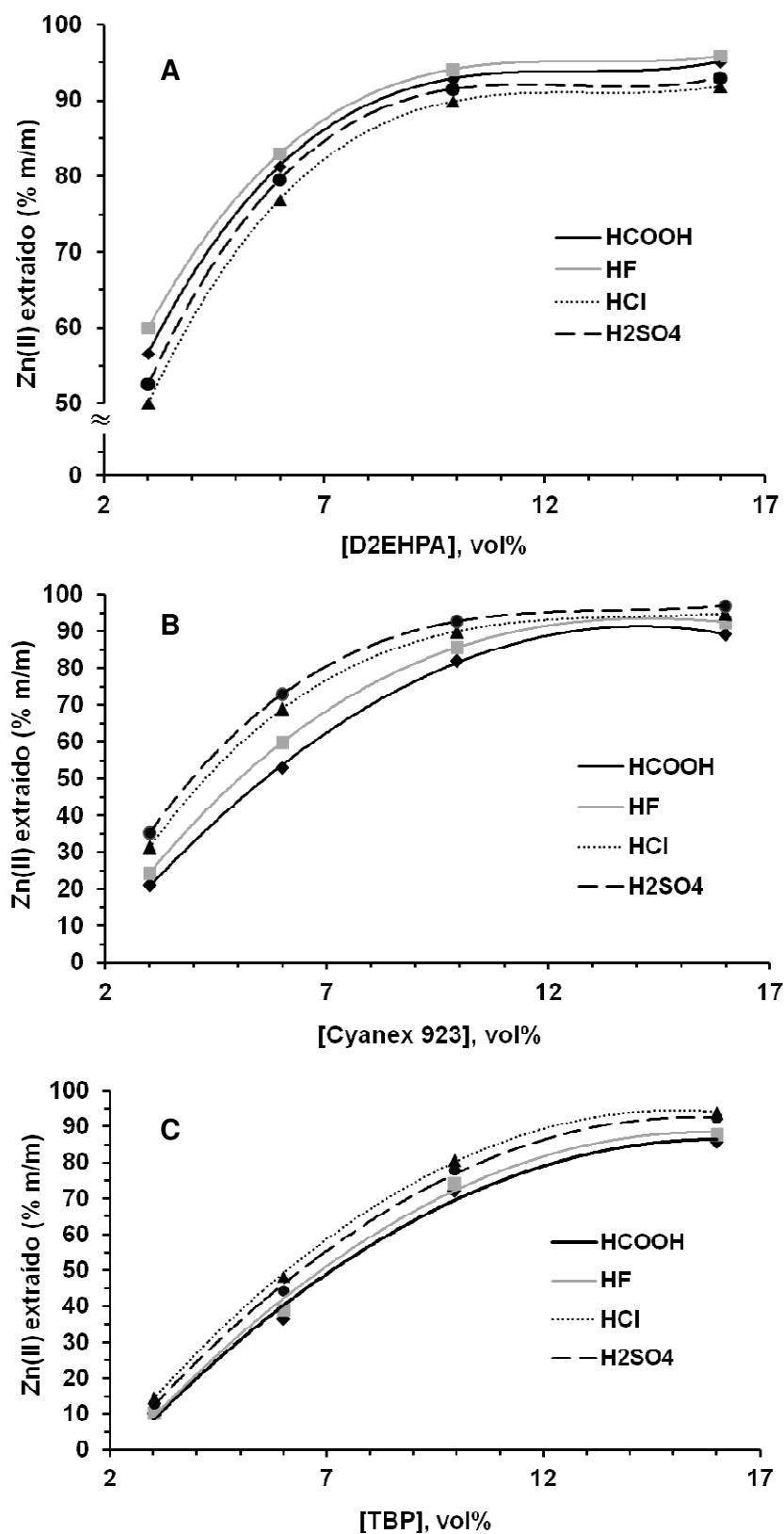


Figura 5: Influência da concentração do extratante na extração de Zn(II) no pH original dos lixiviados (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).

3.4.2 Extração de Mn(II)

O aumento da concentração de extratante elevou a extração de Mn(II) (Figura 5), seguindo a ordem: D2EHPA \approx Cyanex 923 > TBP. Em contraste com Zn(II), Mn(II) foi mais extraído dos lixiviados dos ácidos fortes: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} \gg \text{HCOOH} > \text{HF}$, independentemente do extratante. Em meio HF, praticamente não foi extraído.

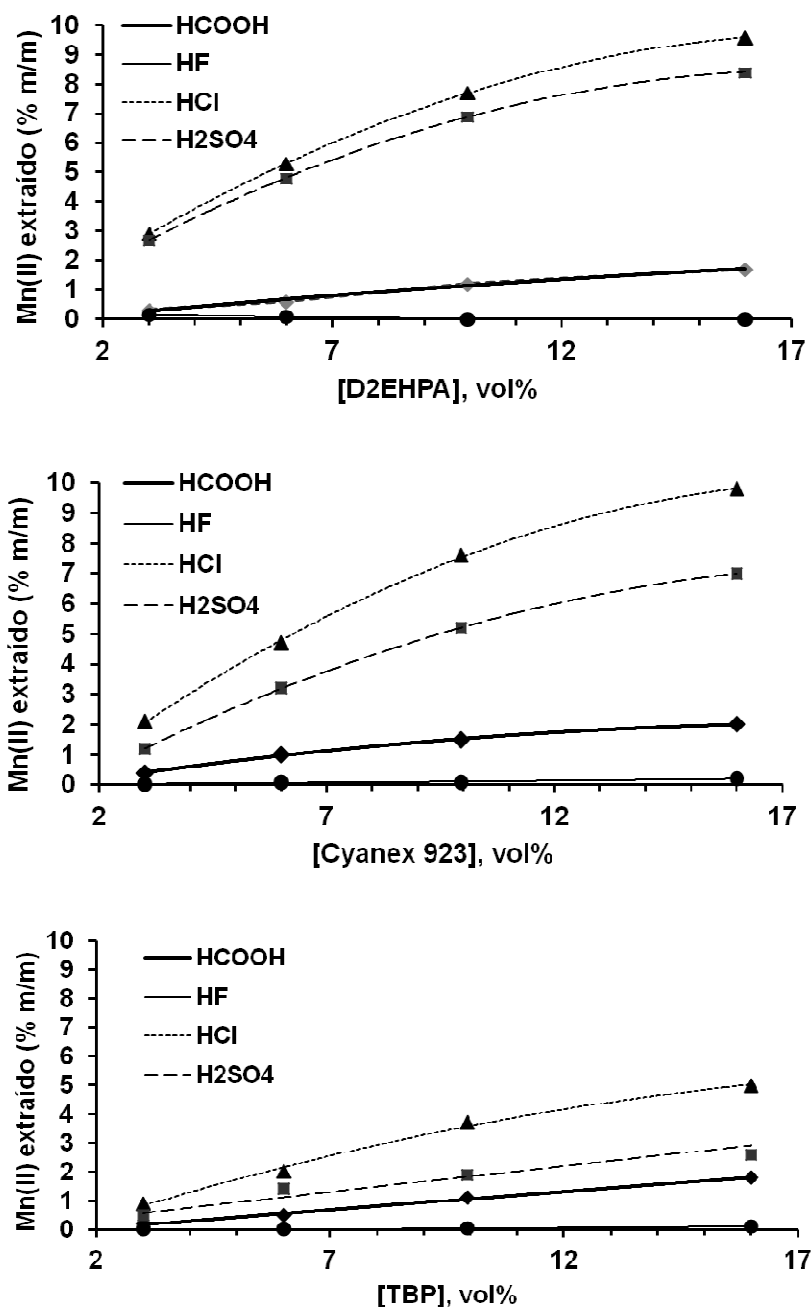
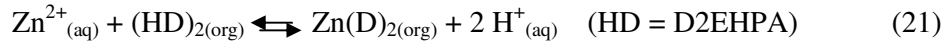


Figura 6: Efeito da concentração do extratante na extração de Mn(II) no pH original dos lixiviados (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).

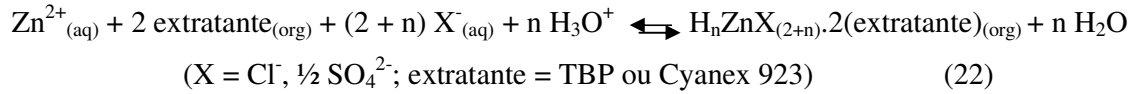
3.4.3 Reações de extração de Zn(II)

A reação de extração de D2EHPA está bem definida em meio sulfúrico:



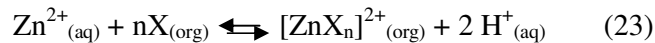
O gráfico $\log D_{\text{Zn(II)}}$ (coeficiente de distribuição) – $D_{\text{Zn(II)}} = \text{Zn}_{(\text{org.})}/\text{Zn}_{(\text{aq.})}$ – em função do $\log [\text{D2EHPA}]$ (Figura 6A) mostra que a inclinação é de cerca de 2 para todos os lixiviantes, sugerindo assim que a reação de extração (Eq. 21) proposta no meio H_2SO_4 também é válida para HCl , HF e HCOOH . Um efeito líquido da Eq. 21 é o aumento da acidez do refinado. Os dados experimentais confirmam que o refinado é mais ácido do que o lixiviado original (Seção 3.2): 0,45 (HCl), 0,74 (H_2SO_4), 0,92 (HF) e 0,95 (HCOOH).

A reação geral para a extração de Zn(II) por extratantes neutros está bem estabelecida para os meios HCl e H_2SO_4 :



O valor de n depende da concentração do ânion do ácido lixiviante e da acidez livre. No pH dos lixiviados (0,5-0,9), o mecanismo dominante parece envolver a extração do complexo $\text{ZnX}_{2.2(\text{extratante})}$ (ROINE, 2010). À medida que a acidez livre aumenta, ocorre uma mudança no mecanismo de extração. Na faixa de acidez livre de 2-5 mol L^{-1} , os complexos $\text{HZnX}_{3.2(\text{extratante})}$ e $\text{H}_2\text{ZnX}_{4.2(\text{extratante})}$ são formados e extraídos (SHINDLE e DHADKE, 1999; ARGEKAR e SHETTY, 1997). A partir dos dados das Figuras 4B e 4C, a reação de extração com Cyanex 923 ou TBP parece ser a mesma que descrita pela Eq. 22 para todos os lixiviantes em pH ~ 1 (as inclinações são próximas de 2) sob as condições experimentais.

O mecanismo hipotético abaixo será usado para dedução do método escolhido, onde X é extratante hipotético:



Com o equilíbrio de extração reativa é mostrado acima, temos que:

$$\sum v_i \cdot \mu_i = 0 \quad \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \gamma_i \cdot c_i \quad (24)$$

onde a_i é a atividade e γ_i o coeficiente de atividade.

$$\mu^{\circ}_{\text{Zn}} + RT \ln \gamma_{\text{Zn}} + RT \ln c_{\text{Zn}} + n\mu^{\circ}_{\text{X}} + nRT \ln \gamma_{\text{X}} + nRT \ln c_{\text{X}} = \mu^{\circ}_{\text{ZnX}} + RT \ln \gamma_{\text{ZnX}} + RT \ln c_{\text{ZnX}}$$

$$RT \ln \frac{c_{\text{ZnX}}}{c_{\text{Zn}}} = \{n\mu^{\circ}_{\text{X}} + \mu^{\circ}_{\text{Zn}} - \mu^{\circ}_{\text{ZnX}}\} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Zn}} \cdot \gamma_{\text{X}}^n}{\gamma_{\text{ZnX}}} + nRT \ln c_{\text{X}} \quad (\div RT) \quad (25)$$

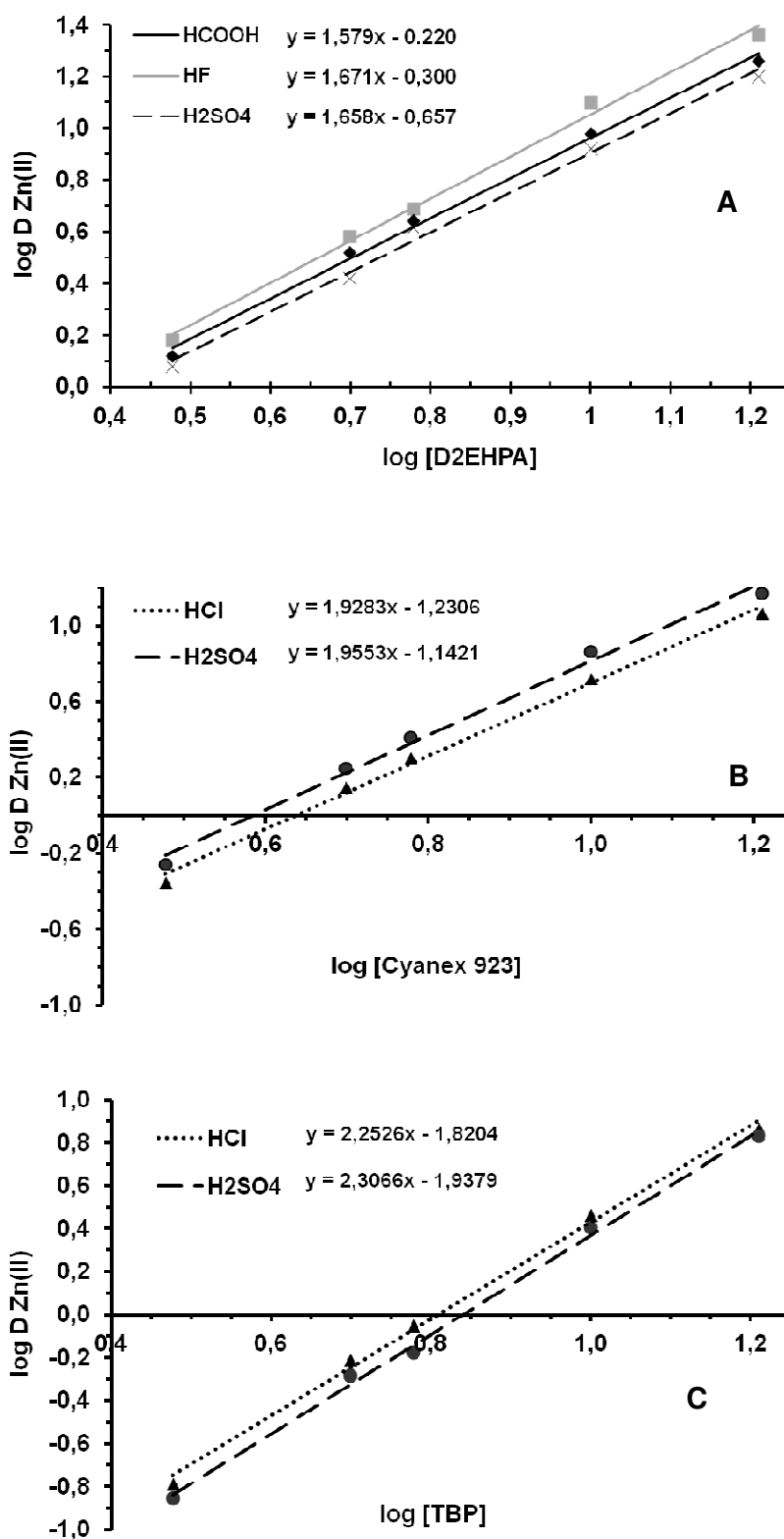


Figura 7: Gráfico de log D como uma função de log [extratante] para extração de Zn(II) no pH original dos lixiviados (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).

$$\ln D_{Zn(II)} = \left[\frac{n\mu^{\circ}X + \mu^{\circ}Zn - \mu^{\circ}ZnX}{RT} + \ln \frac{\gamma_{Zn} \gamma_X^{II}}{\gamma_{ZnX}} \right] + n \ln c_x \quad (26)$$

$$\ln D_{Zn(II)} = [B] + A \ln c_x \quad (27)$$

Observando acima, a proposta de que o coeficiente angular (A) do gráfico $\ln D$ versus $\ln [\text{extratante}]$ é o coeficiente estequiométrico da extração reativa (n) está correta, contanto que os coeficientes de atividades sejam constantes. Tendo em vista a força iônica alta, a condição de constante γ_i é verdadeira, mesmo longe da condição de solução ideal.

3.4.4 Influência do pH do lixiviado sobre a extração de Zn(II) e Mn(II) com D2EHPA

A concentração do extratante foi fixada como 6% (v/v). Trabalhou-se com os lixiviados de HF, HCOOH e H₂SO₄ com pH de ~1,0 a 4,0. A extração de Zn(II) aumenta à medida que o pH dos lixiviados aumenta (Figura 6). Este é um comportamento já descrito na literatura (BALESINI *et al.*, 2011; GHARABAGHI *et al.*, 2013; LARSSON *et al.*, 2012; JHA *et al.*, 2012) em meio HCl e H₂SO₄. Mais de 95% (m/m) de Zn(II) foi extraído em um estágio a pH 2 (HF), 2,2 (HCOOH), 2,4 (H₂SO₄). Mn(II) também foi mais extraído à medida que o pH aumentou, também de acordo com a literatura (BISWAS *et al.*, 2016a).

Formiato forma complexos aniônicos pouco estáveis com Zn(II) e Mn(II). Esses complexos aniônicos não são extraídos por D2EHPA (extratante catiônico). O aumento do pH reprime a ionização do ácido, e, por conseguinte, a formação desses complexos torna-se ainda menos favorável. A partir de então, o desempenho da extração com D2EHPA melhora. Fluoreto praticamente não forma complexos com estes metais (FEIGL, 1958; LURIE, 1978).

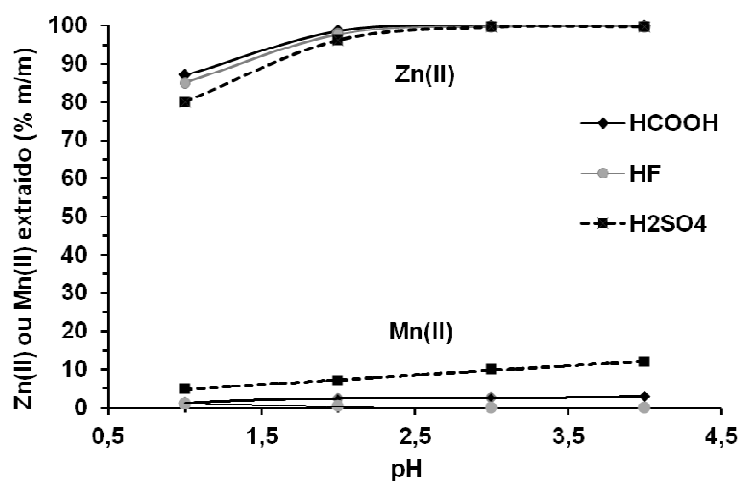


Figura 8: Influência do pH na extração de Zn(II) e Mn(II) com D2EHPA 6% (v/v) (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).

3.4.5 *Influência da acidez livre do lixiviado sobre a extração de Zn(II) e Mn(II) com Cyanex 923 e TBP*

A concentração de extratante foi fixada em 6% (v/v). Trabalhou-se com os lixiviados de HCl e H₂SO₄ com acidez livre de 10⁻⁴ a 5 mol L⁻¹. Um comportamento geral observado é o aumento da extração em função do aumento da acidez livre, independente do meio lixiviante e do extratante empregado. O aumento da acidez livre contribui notavelmente para a redução da concentração de extratante requerida para extrair Zn(II), com alto rendimento e em um único estágio.

Quando Cyanex 923 é empregado (Figura 7A), observa-se que mais de 96% (m/m) de Zn(II) é extraído em acidez livre 1 mol L⁻¹, independente do lixiviante. Em acidez livre acima de 1 mol L⁻¹, a extração de Zn(II) em meio sulfúrico cai substancialmente, enquanto que em meio clorídrico atinge 99,9% (m/m). Em acidez livre acima de 5,0 mol L⁻¹, TBP tem seu melhor desempenho (Figura 2B), onde mais de 99,5 % (m/m) de Zn(II) é extraído em meio de HCl e, em meio H₂SO₄, mais de 85% (m/m) é extraído. Para ambos os extratantes, a coextração de Mn(II) segue a mesma tendência. Em acidez livre acima de 2 mol L⁻¹, a coextração de Mn(II) ultrapassa 30% (m/m) (HCl) e 5% (m/m) (H₂SO₄), independente do extratante.

É conhecido da literatura que o desempenho de extratantes neutros (como os empregados nestes experimentos) pode ser melhorado na presença de complexos aniônicos desses metais (LUM *et al.*, 2012; LARSSON *et al.*, 2012; MANSUR *et al.*, 2008; SARANGI *et al.*, 2007). HCl (> 4 mol L⁻¹) é um ligante para Mn(II), formando o complexo [MnCl₄]²⁻, já o complexo [ZnCl₄]²⁻ é mais fácil de formar (GREENWOOD e EARNSHAW, 2010; TIAN *et al.*, 2011). Os ânions sulfato também formam complexos com Zn²⁺ e Mn²⁺, porém são menos estáveis (FEIGL, 1958; LURIE, 1978; GREENWOOD e EARNSHAW, 2010).

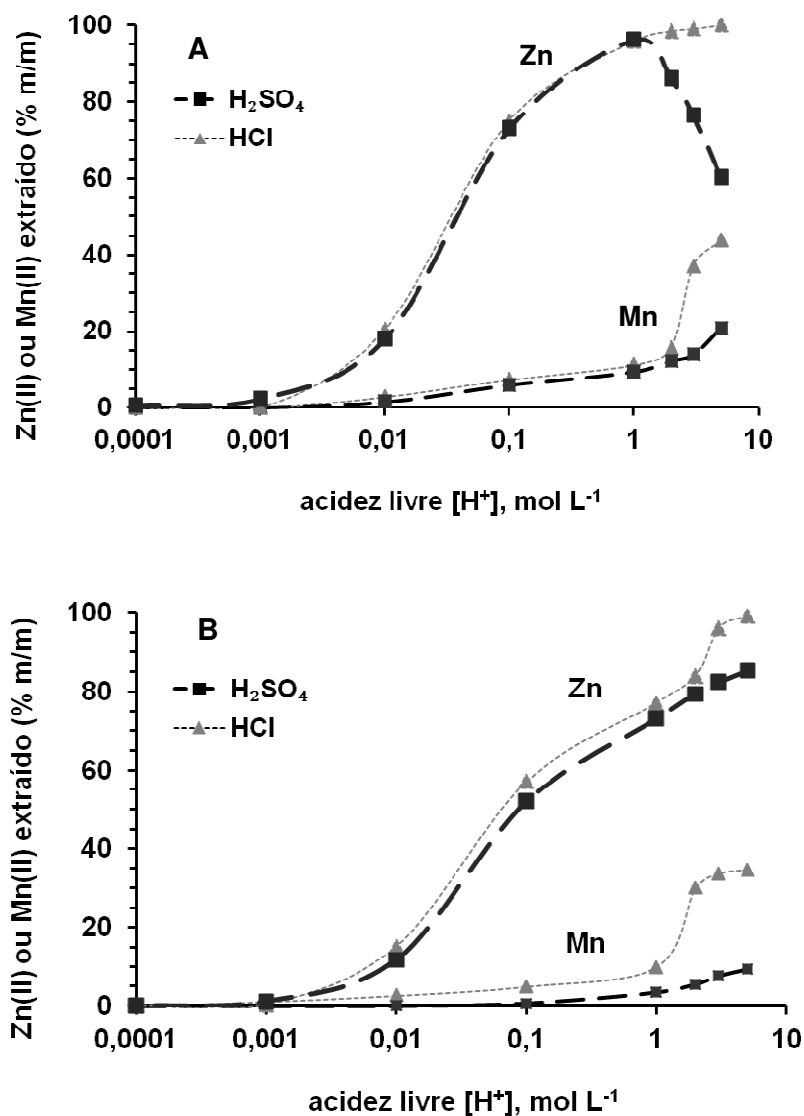


Figura 9: Influência da acidez livre na extração de Zn(II) e Mn(II) com Cyanex 923 (A) e TBP (B) 6% (v/v) (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).

3.5 REMOÇÃO DE ZINCO E MANGANÊS DA FASE ORGÂNICA

Trabalhando com D2EHPA, o Mn(II) foi facilmente reextraído (> 99,5% m/m) em um estágio usando um lixiviante diluído (1-2 mol L⁻¹) seja qual fosse o lixiviante original (Figura 8). Um resultado semelhante já foi relatado na literatura (HAGHIGHI *et al.*, 2015). HCl ou H₂SO₄ em concentração de acima de 2 mol L⁻¹ começou a remover Zn(II) da fase orgânica. Para evitar a introdução de ânions contaminantes, a reextração de Mn(II) deve ser realizada

com o mesmo ácido utilizado como lixiviado. A solução aquosa foi adicionada ao refinado (Figura 1A).

Ao contrário do comportamento observado com Mn(II), os ácidos fracos não conseguiram remover Zn(II) da fase orgânica independentemente da sua concentração. Ácido forte (HCl ou H₂SO₄) 2 mol L⁻¹ começaram a removê-lo (BISWAS *et al.*, 2016b; HAGHIGHI *et al.*, 2015; GHARABAGHI *et al.*, 2013; JHA *et al.*, 2012). Mais de 99,5% (m/m) foi removido em um estágio a 25 °C (A/O = 1 v/v) usando 5 mol L⁻¹. A concentração não deve ultrapassar 8 mol L⁻¹ de modo a evitar emulsão. O manganês não foi detectado na solução aquosa.

Trabalhando com a fase orgânica oriunda dos extratantes neutros, o comportamento foi bastante semelhante. Mais de 99,5% (m/m) do Mn(II) foi reextraído, em um estágio, com ácido lixiviante diluído (0,5-1,0 mol L⁻¹). Já Zn(II) foi removido (> 99% m/m) utilizando solução do lixiviante a 5 mol L⁻¹ (Tabela 6).

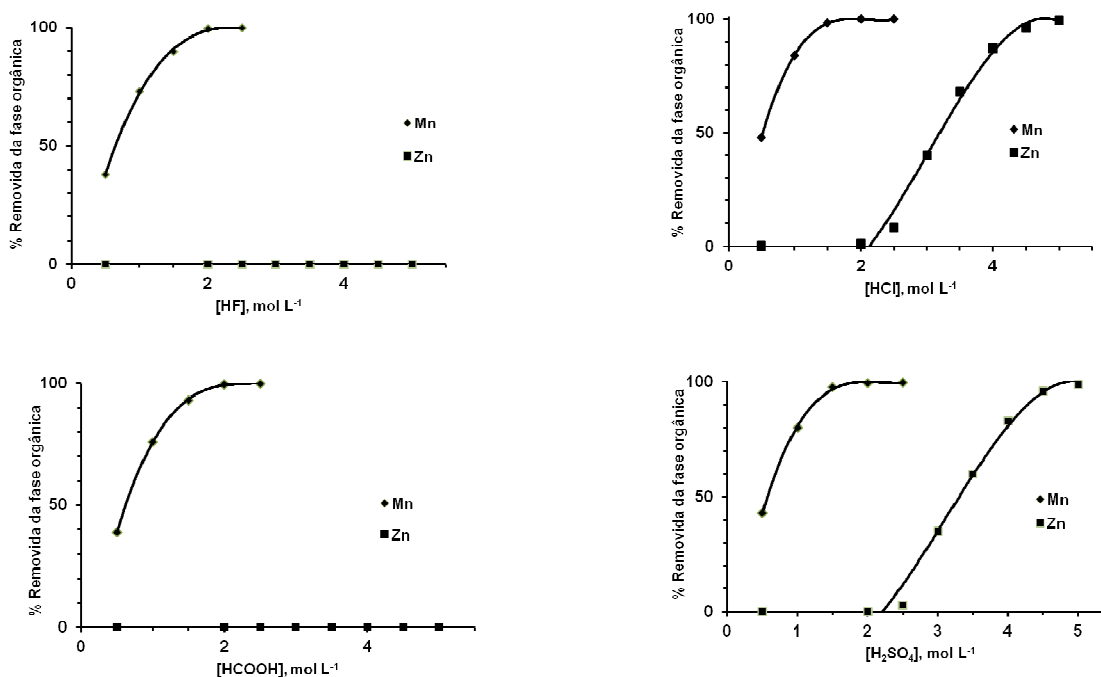


Figura 10: Remoção de Zn(II) e Mn(II) da fase orgânica (D2EHPA) com soluções aquosas dos ácidos em concentrações variáveis (um estágio, A/O = 1 v/v, 25 °C).

Tabela 6: Remoção de Zn(II) e Mn(II) da fase orgânica (Cyanex 923 e TBP) com soluções aquosas dos lixivantes em concentrações variáveis (um estágio, A/O = 1 v/v, 25°C).

Solução ácida	Mn(II) extraído (% m/m)	Zn(II) extraído (% m/m)
H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	99,5	< 0,1
H ₂ SO ₄ 2 mol L ⁻¹	> 99,5	< 0,1
H ₂ SO ₄ 3 mol L ⁻¹	-	10
H ₂ SO ₄ 4 mol L ⁻¹	-	90
H ₂ SO ₄ 5 mol L ⁻¹	-	> 99,5
HCl 1 mol L ⁻¹	> 99,5	< 0,1
HCl 2 mol L ⁻¹	> 99,5	< 0,1
HCl 3 mol L ⁻¹	-	15
HCl 4 mol L ⁻¹	-	94
HCl 5 mol L ⁻¹	-	> 99,5

3.6 QUAL É A ESCOLHA: EXTRATANTE NEUTRO OU CATIÔNICO?

O desempenho de Cyanex 923 a pH 0 (acidez livre 1 mol L⁻¹) e de D2EHPA (pH 2) na mesma concentração (6% v/v em n-heptano) é comparável. Seus preços de mercado são muito próximos (TIAN *et al.*, 2011). A chave para responder a pergunta acima é o pH do lixiviado. O pH original dos lixiviados sulfúricos é ~0,9. A diferença entre Cyanex 923 e D2EHPA é o pH ideal para a extração de Zn(II). O uso de Cyanex 923 exigiu uma quantidade adicional de H₂SO₄ para alterar o pH do lixiviado de 0,9 para 0. Isso significa um consumo adicional de NaOH(aq) para ajustar o pH para a precipitação de Mn(II) (~ 9) (Seção 3.7) e uma produção adicional de sulfato de sódio (Seção 3.8). Quando D2EHPA foi o agente extratante, a extração de Zn(II) exigiu apenas uma quantidade de NaOH(aq) para ajustar o pH de 0,9 a 2 antes de adicionar mais NaOH(aq) para precipitar Mn(II) (SILVA *et al.*, 2011), portanto, menos sulfato de sódio é produzido. Assim sendo, o Cyanex 923 é adequado como extratante de Zn(II) para lixívia com alta acidez livre (≥ 1 mol L⁻¹), enquanto o D2EHPA é mais apropriado quando o pH dos lixiviados é igual ou superior a 1.

3.7 PRECIPITAÇÃO DO MANGANÊS

Em pH 9, o manganês é precipitado quantitativamente na forma de hidróxido (Eq.23):



Este precipitado é facilmente oxidado por H_2O_2 :



O dióxido de manganês compreende mais de 98,5% (m/m) do sólido precipitado a pH ~ 9 (experimentos com D2EHPA). As impurezas não vêm apenas do Zn(II) remanescente (0,2-0,5% m/m), mas também a partir de outros elementos de lixiviados (Fe, Al – 0,4-0,5% m/m) e, ocasionalmente, Pb, Ca, Ba e Si (0,3% m/m). Zn(II), Al(III) e Pb(II) formam hidroxocomplexos a pH elevado (FEIGL, 1958; LURIE, 1978; GREENWOOD e EARNshaw, 2010). Não obstante, a pH aproximadamente 9, tais reações não ocorreram, levando à precipitação desses elementos com manganês. O difratograma (Figura 9A) mostra que o sólido que contém manganês é amorfo.

Na precipitação com oxalato de sódio 1 mol L^{-1} (pH 4), um precipitado rosa é formado:



O oxalato de manganês compreende mais de 99% (m/m) deste sólido precipitado (experimentos com Cyanex 923 e TBP). As impurezas (Zn(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), Pb(II)) não foram significativamente precipitadas a este pH em contraste com a precipitação de manganês como MnO_2 (pH 9) (IBIAPINA *et al.*, 2018). Suas concentrações são muito baixas para permitir a precipitação de seus oxalatos correspondentes (MARYAM SADEGHI *et al.*, 2017). O difratograma mostra que o sólido rosa que contém manganês é $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A escolha do oxalato como precipitante para o manganês(II) em vez dos íons de hidróxido permitiu um menor consumo de NaOH(aq) porque o pH foi ajustado para 4 em vez de 9. Isso também reduziu um pouco o consumo de ácido para neutralização da solução final que foi realizada diretamente simplesmente adicionando NaOH(aq) para atingir pH ~7 e garantir a formação dos sais de sódio após evaporação lenta.

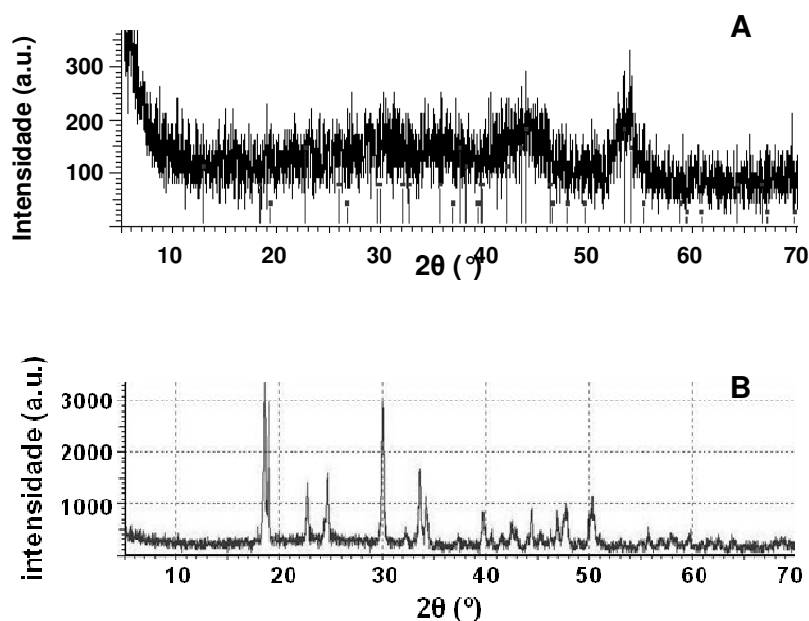


Figura 11: (A) Difratoograma de raios-X do sólido precipitado após ajuste do pH do refinado a aproximadamente 9 na presença de H_2O_2 . (B) Difratoograma de raios-X do sólido precipitado após ajuste do pH do refinado em ~4 seguido de adição de solução de oxalato de sódio. Os picos representam $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.8 RECUPERAÇÃO DOS SAIS DE SÓDIO DO ÂNION DO ÁCIDO LIXIVIANTE

Os quatro difratogramas de raios-X são mostrados na Figura 12. Os dados de fluorescência de raios-X mostram a ausência de zinco, manganês e outros metais encontrados nos lixiviados (Tabela 5), uma vez que foram precipitados com manganês (Seção 3.7). Isto é de suma importância para a recuperação de sais de alto valor agregado (NaF e HCOONa). Após a secagem destes sólidos a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h, a perda de massa foi inferior a 3% (m/m), e, por conseguinte, todos os sais são anidros.

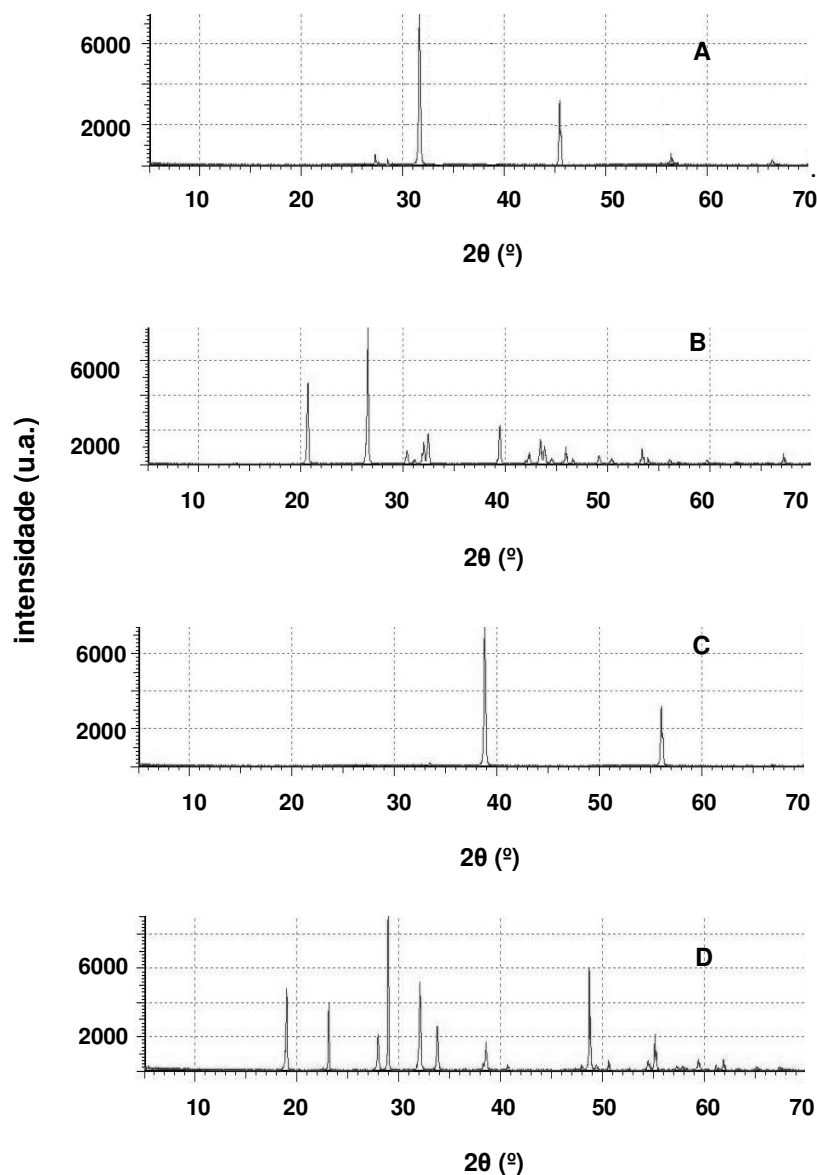


Figura 12: Difratoograma de raios-X dos sólidos recuperados após evaporação lenta da solução final. Os picos representam NaCl (A), HCOONa (B), NaF (C) e Na_2SO_4 (D)

3.9 BALANÇO DE MASSA PARA ÂNIONS E LIXIVIANTES

A partir do esquema geral apresentado na Figura 1, é possível identificar quatro fontes de ânions Cl^- e SO_4^{2-} : o lixiviante utilizado para o processamento dos componentes ativos, a solução diluída (2 mol L^{-1}) para remover Mn(II) da fase orgânica, a solução (5 mol L^{-1}) para retirar Zn(II) da fase orgânica e o lixiviante utilizado para ajustar o pH para a cristalização do sal. F^- e HCOO^- provêm de três fontes porque a remoção de Zn(II) não era possível usando

HF ou HCOOH (um ácido forte era usado). Espera-se que cada ânion seja recuperado como seu sal de sódio.

Com base na composição dos lixiviantes (Seção 3.1), a relação sólido/líquido (100 g L⁻¹), a quantidade de água utilizada para lavar o resíduo insolúvel após a lixiviação (Seção 3.2), a relação A/O (1 v/v) para a extração de Zn(II), remoção de Mn(II) e remoção de Zn(II) e o lixiviado adicionado para ajustar o pH para a cristalização do sal (Seção 3.8), a recuperação de sulfato de sódio e cloreto de sódio atingiu quase 100% de rendimento (Tabela 6). 97% (m/m) de fluoreto de sódio foram recuperados. A recuperação do formiato de sódio foi a mais baixa: 90% (m/m). Parte dos ânions fluoreto e formiato são perdidas quando Zn(II) é extraído (Reações 1 e 2). Isto é responsável por ~ 2% (m/m) da quantidade presente no lixiviante. Podem ocorrer algumas perdas durante o manuseio de soluções. Perdas adicionais de ânions formiato podem ser atribuídas a: (i) adsorção de formiato no resíduo insolúvel, mesmo após a lavagem exaustiva (Seção 3.3); (ii) oxidação por H₂O₂ durante a precipitação de manganês (Seção 2.6).



Tabela 7: Recuperação média dos sais de sódio dos ânions dos lixiviados
(base: 1 kg de componentes eletroativos).

Ácido lixiviante	Sal	Massa esperada (kg)*	Massa recuperada (kg)	%
H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	31,50	31,27	99,3
HCl	NaCl	9,12	9,02	99,0
HF	NaF	5,25	5,10	97,1
HCOOH	HCOONa	8,54	7,70	90,1

* Na₂SO₄ e NaCl: quatro fontes: lixiviação, reextração de Mn(II), reextração de Zn(II) e cristalização do sal. HF e HCOOH: três fontes: lixiviação, reextração de Mn (II) e cristalização salina.

3.10 DESTINO FINAL DO RESÍDUO INSOLÚVEL APÓS LIXIVIAÇÃO

A partir dos dados da Tabela 4, o teor de carbono do resíduo insolúvel após a lixiviação durante 3 h passa de 77% m/m (H_2SO_4) para 89% m/m (HCl). Os elementos não lixiviados (Zn, Mn, Si, Fe etc.) compõem a massa restante. De acordo com a Resolução 264 do Conselho Nacional Brasileiro de Meio Ambiente (CONAMA, 2000), este sólido pode ser enviado ao coprocessamento como combustível sólido alternativo, sendo o material mineral incorporada no clínquer. O cloro (do HCl) e o flúor (de HF) devem ser monitorados, pois esses elementos podem causar problemas durante a produção de clínquer (GENON e BIZIO, 2008). Uma lavagem profunda do resíduo insolúvel eliminou F^- e Cl^- solúveis. A presença de $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ não é um problema porque estes compostos são estáveis nas condições do processo de queima no forno rotativo.

4 CONCLUSÕES

Mais de 95% (m/m) de zinco e manganês foram lixiviados dos componentes eletroativos de células secas de zinco-MnO₂ gastas em condições experimentais leves na presença de um ácido forte ou fraco e um redutor. O ácido fórmico efetivamente serviu o duplo papel de lixiviante e redutor como as soluções lixiviantes ácido + H₂O₂. A lixiviação foi mais rápida na presença de ácido fluorídrico. O zinco foi lixiviado com a mesma eficiência por todos os lixiviados, mas o manganês foi um pouco melhor lixiviado na presença de ácido clorídrico. As reações de precipitação e complexação influenciaram a lixiviação de elementos minoritários presentes nos componentes eletroativos. O resíduo insolúvel corresponde ao carbono e aos elementos não lixiviados, exceto para o ácido fórmico, onde a massa volátil adicional foi encontrada.

Mais de 99% (m/m) de Zn(II) foi extraído em um estágio (6% de volume, A/O = 1 v/v, 25 °C) a pH acima de 2 (D2EHPA) ou acidez livre em torno de 1 mol L⁻¹ (Cyanex 923). Zn(II) foi preferencialmente extraído sobre Mn(II) na presença de quaisquer dos extratantes. Os efeitos da concentração de pH e de extratante na extração de Zn(II) foram os mesmos para todos os lixiviantes, e estão de acordo com os dados na literatura científica. Zn(II) foi melhor extraído de lixiviados de ácidos fracos usando D2EHPA. A coextração de Mn(II) foi a mais baixa em tais lixiviados.

O Mn(II) coextraído foi facilmente removido da fase orgânica com solução do ácido lixiviante a 2 mol L⁻¹. Por outro lado, a remoção de Zn(II) da fase orgânica só foi possível utilizando um ácido forte (HCl ou H₂SO₄ a 5 mol L⁻¹). A partir do refinado foi possível precipitar manganês com alto índice de pureza. Os sais cristalinos de sódio dos ânions dos lixiviantes de alta pureza foram obtidos após ajuste do pH da solução final seguido de evaporação lenta. A recuperação destes sais reduziu a quantidade de resíduos finais.

Tendo em vista os resultados obtidos, o ácido fórmico é um lixiviante alternativo promissor para o processamento de pilhas Zn-MnO₂, em função das condições de acidez baixa dos lixiviantes, configurando um menor efeito corrosivo a materiais utilizados no processo; do caráter redutor que reduz gastos por não utilizar H₂O₂; e do valor agregado formiato de sódio, que é recuperado ao fim do processo. A recuperação de zinco via extração por solvente usando D2EHPA a pH aproximadamente 2 é um procedimento promitente.

5 REFERÊNCIAS

- ALGUACIL, F.J.; MARTINEZ, S. Solvent extraction of Zn(II) by Cyanex 923 and its application to a solid-supported liquid membrane system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.76, n. 3, p. 298-302, 2001.
- ALMEIDA, M.F. *et al.* Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration. **Waste Management**, v.29, n.1, p. 342-349, 2009.
- ARGEKAR, A. P.; SHETTY, A. K. Extraction of Manganese(II) with Bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic Acid and Its Spectrophotometric Determination with Formaldoxime. **Analytical Sciences**, v.13, n.1, p.131-135, 1997.
- BABA, A.A.; ADEKOLA, A.F.; BALE, R.B. Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, n.1-3, p. 838-844, 2009.
- BALESINI, A.A.; RAZAVIZADEH, H.; ZAKERI, A. Solvent Extraction of Zinc from Acidic Solution Obtained from Cold Purification Filter Cake of Angouran Mine Concentrate Using D2EHPA. **Iranian Journal of Chemical Engineering**, v.8, n.3, p. 43-47, 2011.
- BARTKOWSKA, M.; REGEL-ROSOCKA, M.; SZYMANOWSKI, J. Extraction of zinc(II), iron(III) and iron(II) with binary mixtures containing tributyl phosphate and di(2-ethylhexyl)phosphoric acid or Cyanex 302, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 36, p.217-224, 2002.
- BATCHU, N.K.; SONU, C.H.; LEE, M.S. Solvent extraction equilibrium and modeling studies of manganese from sulfate solutions by mixture of Cyanex 301 and TBP. **Hydrometallurgy**, v.144-145, p.1-6, 2014
- BELARDI, G.; MEDICI, F.; PIGA, L. Influence of gaseous atmosphere during a thermal process for recovery of manganese and zinc from spent batteries. **Journal of Power Sources**, v.248, p. 1290-1298, 2014.
- BISWAS, R.K.; KARMAKAR, A.K.; KUMAR, S.L. Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C cell powder: Experimental design of leaching by sulfuric acid solution containing glucose. **Waste Management**, v.51, p. 174-181, 2016a.
- BISWAS, R.K.; KARMAKAR, A.K.; KUMAR, S.L. Recovery of manganese and zinc from waste Zn-C cell powder: Mutual separation of Mn(II) and Zn(II) from leach liquor by solvent extraction technique. **Waste Management**, v.51, p. 149-156, 2016b.
- BUZATU M. *et al.* Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 612-617, 2014.
- CÂMARA, S.C. *et al.* Simulation of natural weathering of zinc-carbon and alkaline batteries. **Química Nova**, v.35, n.1, p. 82-90, 2012.
- CHEN, S.; GUO, G.; LIU, F. Study on the performance of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4-y\text{F}_y$ using spent alkaline Zn-Mn batteries as manganese source. **Solid State Ionics**, v. 261, p. 59-68, 2014.

CHEN, W. S.; LIAO, C. T.; LIN, K. Y. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. **Energy Procedia**, v. 107, p. 167-174, 2017.

CONAMA, 2000. Resolução N° 264 Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Diário Oficial da União**, de 20 de Março de 2000 (<http://www.mma.gov.br/port/conama>, acessado em Março 2016).

CONAMA, 2008. Resolução N° 401 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Diário Oficial da União**, de 05 de Novembro de 2008 (<http://www.mma.gov.br/port/conama>, acessado em Dezembro de 2015).

CONAMA, 2011. Resolução N° Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Diário Oficial da União**, de 16 de Maio de 2001 (<http://www.mma.gov.br/port/conama>, acessado em Março de 2016).

CRUZ-DÍAZ, M.R. *et al.* Recovery of MnO_2 from a spent alkaline battery leach solution via ozone treatment. **Journal of Power Sources**, v.274, p. 839-845, 2015.

DEEP, A. *et al.* A facile chemical route for recovery of high quality zinc oxide nanoparticles from spent alkaline batteries. **Waste Management**, v.51, p. 190-195, 2016.

EL DESSOUKY, S.I., *et al.* Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and Cyanex 921 in kerosene from chloride medium. **Chemical Engineering and Processing**, v.47, n.2, p. 177-183, 2008.

EL-NADI, Y.A.; DAOUD, J.A.; ALY, H. F. Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO_2 -Zn dry cell batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v.143, p. 328–334, 2007.

FEIGL, F. Spot Tests in Inorganic Analysis. Amsterdam: **Elsevier**, 1958.

FERELLA, F.; MICHELIS, I.; VEGLIO, F. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. **Journal of Power Sources**, v.183, n.2, p. 805-811, 2008.

FORMANEK, J.; JANDOVA, J.; CAPEK, J. Iron removal from zinc liquors originating from hydrometallurgical processing of spent Zn/ MnO_2 batteries. **Hydrometallurgy**, v.138, p. 100-105, 2013.

GENON, G.; BRIZIO, E. Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF. **Waste Management**, v.28, n.11, p. 2375-2385, 2008.

GHARABAGHI, M.; IRANNAJAD, M.; AZADMEHR, A.R. Separation of nickel and zinc ions in a synthetic acidic solution by solvent extraction using D2EHPA and Cyanex 272. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v.49, n.1, p. 233-242, 2013.

GOUVEA, L.R.; MORAIS, C.A. Development of a process for the separation of zinc and copper from sulfuric liquor obtained from the leaching of an industrial residue by solvent extraction. **Minerals Engineering**, v.23, n.6, p. 492-497, 2010.

GOVINDAN, K.; SOLEIMANI, H.; KANNAN, D. Reverse logistics and closed-loop supply chain: A comprehensive review to explore the future. **European Journal of Operational Research**, v.240, n.3, p. 603-626, 2015.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements. 2. ed. Londres: **Elsevier Butterworth-Heinemann**, 2010. cap. 10.

HAGHIGHI, H.K.; MORADKHANI, D.; SALARIRAD, M.M. Separation of zinc from manganese, magnesium, calcium and cadmium using batch countercurrent extraction simulation followed by scrubbing and stripping. **Hydrometallurgy**, v.154, p. 9-16, 2015.

HEM, J.D. Chemical Equilibria and Rates of Manganese Oxidation. Washington: **The US Government Printing Office**, 1963.

IBIAPINA, V. F. *et al.* Processing of spent zinc-MnO₂ dry cells in various acidic media **Química Nova**, v.41, n.2, p. 176-183, 2018.

IPPOLITO, N.M. *et al.* Utilization of automotive shredder residues in a thermal process for recovery of manganese and zinc from zinc-carbon and alkaline spent batteries. **Waste Management**, v.51, p. 182-189, 2016.

JHA, M.K. *et al.* Review on solvent extraction of cadmium from various solutions. **Hydrometallurgy**, v.111-112, p. 1-9, 2012.

KARNCHANAWONG, S.; LIMPITEEPRAKAN, P. Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste. **Waste Management**, v.29, n.2, p. 550-558, 2009.

KIM, T.H. *et al.* Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles. **Hydrometallurgy**, v.96, n.1-2, p.154-158, 2009.

KOMILIS, D. *et al.* The influence of spent household batteries to the organic fraction of municipal solid wastes during composting. **Science of the Total Environment**, v.409, n.13, p. 2555-2566, 2011.

LARSSON, K.; EKBERG, C.; ØDEGAARD-JENSEN, A. Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride medium on nickel metal hydride battery waste. **Hydrometallurgy**, v.129-130, p.35-42, 2012.

LI, Y.; XI, G. The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn-Mn batteries in HCl. **Journal of Hazardous Materials**, v.127, p. 244-248, 2005.

LIU, X. *et al.* Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, v.36, p. 1461-1475, 2015.

LUM, K.H.; STEVENS, G.W.; KENTISH, S.E. Development of a process for the recovery of zinc sulphate from hot-dip galvanizing spent pickling liquor via two solvent extraction steps. **Hydrometallurgy**, v.142, p. 108-115, 2014.

LURIE, J. Handbook of Analytical Chemistry, 3.ed. Moscou: **Mir**, 1978.

MA, Y. *et al.* Reclaiming the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries collected from the manufacturers to prepare valuable electrolytic zinc and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ materials. **Waste Management**, v.34, n.10, p. 1793-1799, 2014.

- MANSUR, M.B. *et al.* Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid–liquid extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, n.3, p. 669-678, 2008.
- MARYAM SADEGHI, S. *et al.* Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. **Waste Management**, v. 60, p.696-705, 2017.
- NIEMCZEWSKA, J.; CIERPISZEWSKI, R.; SZYMANOWSKI, J. Extraction of zinc(II) from model hydrochloric acid solutions in Lewis cell. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 37, p.87-96, 2003.
- NOGUEIRA, C.A.; MARGARIDO, F. Selective process of zinc extraction from spent Zn–MnO₂ batteries by ammonium chloride leaching. **Hydrometallurgy**, v.157, p. 13-21, 2015.
- OWAIS, A.; GEPREEL, M.A.H.; AHMED, E. Production of electrolytic zinc powder from zinc anode casing of spent dry cell batteries. **Hydrometallurgy**, v.157, p. 60-71, 2015.
- QING, W. *et al.* Selective extraction of zinc from sulfate leach solution of zinc ore. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.13, n.6, p. 1435-1439, 2003.
- QUINTANILHA, C.L. *et al.* Recovery of manganese and zinc via sequential precipitation from spent zinc–MnO₂ dry cells after fusion with potassium hydrogenosulfate. **Journal of Power Sources**, v.248, p. 596-603, 2014.
- RÁCZ, R., Ilea, P. Electrolytic recovery of Mn₃O₄ and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc–carbon–MnO₂ battery powder. **Hydrometallurgy**, v.139, p. 116–123, 2013.
- ROCHA, R. A. *et al.* Production of potassium manganate and barium manganate from spent zinc–MnO₂ dry cells via fusion with potassium hydroxide. **Journal of Power Sources**, v. 268, p.831-840, 2014.
- ROINE, A.; HSC Chemistry® ver. 6.1, Outotec Research Oy, Finlândia, 2010.
- SARANGI, K. *et al.* Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923. **Separation and Purification Technology**, v.55, n.1, p. 44-49, 2007.
- SAYILGAN, E. *et al.* A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. **Hydrometallurgy**, v.97, n.3-4, p. 158-166, 2009a.
- SAYILGAN, E. *et al.* Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc–carbon batteries in acidic media. **Hydrometallurgy**, v.97, n.3-4, p. 73-79, 2009b.
- SHINDLE, P. S.; DHADKE, P. M. Extraction and Separation Studies of Manganese(II) with Cyanex 301. **Indian Journal of Chemistry**, v. 38A, p. 1076-1078, 1999.
- SILVA, B.O. *et al.* Historical series of chemical composition of alkaline and zinc-carbon batteries manufactured between 1991 and 2009. **Química Nova**, v.34, n.5, p. 812-818, 2012.
- SOBIANOWSKA-TUREK, A.; SZCZEPANIAK, W.; ZABŁOCKA-MALICKA, M. Electrochemical evaluation of manganese reducers – Recovery of Mn from Zn–Mn and Zn–C battery waste. **Journal of Power Sources**, v.270, p. 668-674, 2014.

TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams, intercomparison of thermodynamic databases. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology**, Tokyo, 2005.

TANONG, K., *et al.* Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 95-107, 2016.

TIAN, M., *et al.* Solvent Extraction Studies of Zinc(II) and Cadmium(II) from a Chloride Medium with Mixtures of Neutral Organophosphorus Extractants and Amine Extractants. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.56, n.5, p. 2225-2229, 2011.

VAHIDI, E.; RASCHI, F.; MORADKHAMI, D. Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA. **Minerals Engineering**, v.22, n. 2, p.204-206, 2009.

XARÁ, S. M., *et al.* Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries. **Waste Management**, v.29, n.7, p. 2121-2131, 2009.

XARÁ, S.M.; ALMEIDA, M.F.; COSTA, C. Life cycle assessment of three different Management options for spent alkaline batteries. **Waste Management**, v.43, p. 460-484, 2015.

XIN, B. *et al.* Bioleaching of zinc and manganese from spent Zn–Mn batteries and mechanism exploration. **Bioresource Technology**, v.106, p. 147–153, 2012.

YANG, L.; XI, G.; LIU, J. MnZn ferrite synthesized by sol–gel auto-combustion and microwave digestion routes using spent alkaline batteries. **Ceramics International**, v.41, n.3, p. 3555-3560, 2015.

6 ANEXOS

Este trabalho produziu um artigo que será publicado na revista Química Nova este ano, e que foi convidado e aprovado como capa para o número 2 do volume 41. A capa foi desenvolvida por mim mesmo, com colaboração de Juliana Martins.

Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-8, 200_

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170162>

PROCESSING OF SPENT ZINC-MnO₂ DRY CELLS IN VARIOUS ACIDIC MEDIA

Vinício Francisco Ibiapina^a, Ulysses dos Santos Florentino^a, Júlio Carlos Afonso^{a,*}, Valdir Gante^b, Cláudio Augusto Vianna^b e José Luiz Mantovano^b

^aDepartamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

^bDepartamento de Química e Materiais Nucleares, Instituto de Engenharia Nuclear, 21941-906 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 30/08/2017; aceito em 06/11/2017; publicado na web em 04/12/2017

This paper describes a route for recovering manganese and zinc from spent zinc-MnO₂ dry cells via acid leaching. Sulfuric, hydrofluoric and formic acids were used as leachants. Hydrogen peroxide was added as reductant, except for formic acid since it is itself a reductant. Experiments were run at 25-40 °C for 1-3 h. Under the best optimal conditions, over 95 wt.% of zinc and manganese were leached irrespective of the leachant. Leaching of contaminants was strongly dependent on the leachant due to the insolubility of salts or complexing reactions. Zn(II) was best extracted with D2EHPA diluted in n-heptane at pH > 1, particularly from the leachates of weak acids. Mn(II) was much more co-extracted from sulfuric leachates, but was easily scrubbed with dilute leachant (~2 mol L⁻¹). Zn(II) stripping was possible using 5 mol L⁻¹ H₂SO₄. Manganese was isolated as MnO₂ carrying the leached contaminants. High-purity sodium salts of the anions of the leachants were recovered after slow evaporation of the final solution.

Keywords: zinc-MnO₂ dry cells; acid leaching; zinc extraction; manganese precipitation; sodium salts.

química nova

Volume 41, Número 2, 2018

ISSN: 0100-4042

ISSN: 1678-7064 on line

